BAND XIX NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

Printed in Austria

BAND XIII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Gellmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak**-Seysenegg-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

A. A. Benedetti-Pichler and J. R. Rachele: Fractional Distillation of Extremely Small Volumes of Liquids (mit 1 Textabbildung) 1

H. Fritz: Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse. I. Theoretische Grundlagen 6

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (mit 2 Tafeln und 1 Tabelle) 17

A. Friedrich: Über einen neuen Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung (mit 1 Textabbildung) 23

R. Fischer und A. Kofler: Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons (mit 2 Tafeln und 4 Textabbildungen) 38

P. Krumholz und E. Krumholz: Über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse (mit 3 Tabellen) 47

P. Krumholz und H. Watzek: Studien über Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit und Molekulargewicht (Beschwerungseffekt) [mit 4 Tabellen] 55

F. Feigl und E. Rajmann: Über die Verwendung einer induzierten Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen 60

J. Meyer und K. Hoehne: Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen 64

Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . . 72

Bücherschau 75

Varia 78

Mit 4 Tafeln, 6 Textabbildungen und 8 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

BAND XIX NEUE FOLGE 1935/36

Printed in Austria

BAND XIII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht. **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 5 Tafeln, 49 Abbildungen im Text
und 41 Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

ALTEN, F., und E. HILLE, Mikrochlorbestimmungen auf nephelometrischem Wege und ihre Anwendung bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen 118

AUGUSTI, S., Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. III. Colori gialli . . . . . , 230

BAILEY, A. J., The Micro-Determination of Lignin 98

BENEDETTI-PICHLER, A. A. and J. R. RACHELE, Fractional Distillation of extremely Small Volumes of Liquids 1

BENEDETTI-PICHLER, A. A. and W. F. SPIKES, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale 239

BERISSO, B., siehe MARTINI, A. und B. BERISSO.

DIETERICH, H., siehe GANGL, J. und H. DIETERICH.

DONAU, J., Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers . . . 108

DUBNOFF, J. and P. L. KIRK, Determination of Traces of Ferric Iron, as in Blood Serum 194

ELEK, ST. D., Zerlegbare Zentrifugenröhrchen für gravimetrische Bestimmungen 129

ERDÖS, J. und L. POLLAK, Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der alkohol-äther-löslichen Lipoide 245

FEIGL, F. und E. RAJMANN, Über die Verwendung einer induzierten Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen 60

FEIGL, F. und R. UZEL, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse 132

FISCHER, R. und A. KOFLER, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons . 38

FRIEDRICH, A., Über einen neuen Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 23

FRITZ, H., Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse. I. Theoretische Grundlagen 6

GANGL, J., und H. DIETERICH, Eine direkte, quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen bei Gegenwart von Quecksilber 253

HILLE, E., siehe ALTEN, F., und E. HILLE.

HOEHNE, K., siehe MEYER, J., und K. HOEHNE.

Seite

Kirk, P. L., siehe Dubnoff, J., und P. L. Kirk.
Klinc, L., Zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung 187
Kofler, A., siehe Fischer, R., und A. Kofler.
Kondo, Y., Eine empfindliche Farbenreaktion der Karbolsäure mit Echtrotsalz B und ihre Verwendung als Tüpfelreaktion 214
Korenman, I. M., Zur Mikro-Bestimmung von Chlor 144
Koslowsky, M. T. und A. J. Penner, Über den Nachweis kleiner Arsenmengen durch elektrolytische Reduktion 89
Krumholz, P. und E., Über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse 47
Krumholz, P. und H. Watzek, Studien über Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit und Molekulargewicht (Beschwerungseffekt) 55
Kuhlberg, L., Eine neue Methode zum Nachweis von Thallium 183
Martini, A., und B. Berisso, Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen 181
Meyer, J., und K. Hoehne, Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen . . 64
Penner, A. J., siehe Koslowsky, M. T. und A. J. Penner.
Pollak, L., Mikromethode zur Bestimmung des Blutfettes 190
Pollak, L., siehe Erdös, J. und L. Pollak.
Poluektoff, N. S., Zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen 248
Rachele, J. R., siehe Benedetti-Pichler und J. R. Rachele.
Rajmann, E., siehe Feigl, F. und E. Rajmann.
Rosenthaler, L., Kleine mikrochemische Beiträge. XII. 17
Shaner, M. L. and M. L. Willard, Some Tests for the Identification of the Alkaloid Yohimbine 222
Sobotka, M., Über die Anwendung der Mikro-Kjeldahl-Pregl-Methode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs in Hefe 81
Spikes, W. F., siehe Benedetti-Pichler, A. A. und W. F. Spikes.
Tzoni, H., Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl 208
Uzel, R., siehe Feigl, F. und R. Uzel.
Watzek, H., siehe Krumholz, P. und H. Watzek.
Willard, M. L., siehe Shaner, M. L., bzw. Yorks, K. P. und M. L. Willard.
Yorks, K. P. and M. L. Willard, Phthalic Acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids 227

B. SAMMELREFERATE.

Heller, K. und F. Machek, Cadmium 147
Kirigin-Mardegani, J., siehe Pavelka, F. und J. Kirigin-Mardegani.

Seite

MACHEK, F., siehe HELLER, K. und F. MACHEK.

PAVELKA, F., und J. KIRIGIN-MARDEGANI, Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante. I. Teil. 262

C. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS

BLOUNT, B. K., An Apparatus for the Recrystallization of Small Amounts . 162

JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Über eine vereinfachte Form der Heizgranate nach SCHÖBEL 164

SOLTYS, A., Eine neue Form der Mikro-Kjeldahlkölbchen 304

D. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTES etc. 165

E. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN . . . 72, 168, 306

F. BÜCHERSCHAU 75, 171, 309

G. VARIA 78, 178, 311

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XIX (1935/36).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Absorptionsspektrum, The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins and Hormones (R. A. Morton) 171

Alkaloide, Phthalic Acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids (K. P. Yorks and M. L. Willard) . . 227

Anorganisch-chemisches Praktikum für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer (W. Manchot) 76

Arsen, Über den Nachweis kleiner Arsenmengen durch elektrolytische Reduktion (M. T. Koslowsky und A. J. Penner) 89

Arsen, Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen (A. Martini und B. Berisso) . . . 181

Arsen, Eine direkte, quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen bei Gegenwart von Quecksilber (J. Gangl und H. Dieterich) . . 253

Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons (R. Fischer und A. Kofler) 38

Blutfett, Mikromethode zur Bestimmung des Blutfettes (L. Pollak) . . . 190

Brombenzhydrazin, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons (R. Fischer und A. Kofler) 38

Buttersäure, Zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung (L. Klinc) . 187

Cadmium. Sammelreferat (K. Heller und F. Machek) 147

Chlor, Mikrochlorbestimmungen auf nephelometrischem Wege und ihre Anwendung bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen (F. Alten und E. Hille) 118

Chlor, Zur Mikrobestimmung von Chlor (I. M. Korenman) 144

Destillation, Fraktionierte, Fractional Distillation of extremely Small Volumes of Liquids (A. A. Benedetti-Pichler and J. R. Rachele) 1

Seite

Dielektrizitätskonstante, Physikalische Methoden. II: Die Dielektrizitätskonstante. I. Teil. Sammelreferat (F. Pavelka und J. Kirigin-Mardegani) 262

Elektrolyte, Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte (V. Kortüm) 310

Elektro-Tüpfelanalyse, Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse. I. Theoretische Grundlagen (H. Fritz) 6

Empfindlichkeit und Molekulargewicht, Studien über Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit und Molekulargewicht (Beschwerungseffekt) (P. Krumholz und H. Watzek) 55

Farbmessungen, Theoretische Grundlagen und Anwendungen (E. Haschek und M. Haitinger) 309

Ferri-Eisen, Determination of Traces of Ferric Iron, as in Blood Serum (J. Dubnoff and P. L. Kirk) 194

Ferulasäure, Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (L. Rosenthaler) . . 17

Fluoreszenzanalyse, Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light (J. A. Radley and I. Grant) 176

Gallium, Zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen (N. S. Poluektoff) 248

Gehe, 100 Jahre Gehe 76

Gesamtstickstoff, Über die Anwendung der Mikro-KJELDAHL-PREGL-Methode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs in Hefe (M. Sobotka) 81

„Glas für Laboratoriumsgeräte," Din Denog 62 „Glas für Laboratoriumsgeräte", Prüfverfahren (Dechema) 79

Heizgranate nach SCHÖBEL, Über eine vereinfachte Form der Heizgranate nach SCHÖBEL (Jenaer Glaswerk Schott & Gen.) 164

Hydroxylamin, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse (F. Feigl und R. Uzel) 132

Kalium-Eugenolat-Kristalle, Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl (H. Tzoni) 208

Karbolsäure, Eine empfindliche Farbenreaktion der Karbolsäure mit Echtrotsalz B und ihre Verwendung als Tüpfelreaktion (Y. Kondo) . 214

Kobalt, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse (F. Feigl und R. Uzel) . 132

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, Über einen neuen Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung (A. Friedrich) 23

Kupfer, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse (F. Feigl und R. Uzel) 132

Lignin, The Micro-Determination of Lignin (A. J. Bailey) 98

Lipoide, Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der alkohol-ätherlöslichen Lipoide (J. Erdös und L. Pollak) 245

Luitpold-Werk, München, Von Amuletten, Alchimisten, Arzneien und von neuzeitlicher Heilstoffbereitung mit einer Studie über das Luitpold-Werk in München (A. Karreth) 76

Maßanalytische Methoden, Neuere maßanalytische Methoden (E. Brennecke) 174

Seite

E. Merks Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie. XLVIII. Jahrgang (1934) 173

Metalle, Phthalic Acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids (K. P. Yorks and M. L. Willard) 227

Methylumbelliferon, Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (L. Rosenthaler) 17

Mikro-Kjeldahlkölbchen, Eine neue Form der Mikro-Kjeldahlkölbchen (A. Soltys) 304

Mikro-KJELDAHL-PREGL-Methode, Über die Anwendung der Mikro-KJELDAHL-PREGL-Methode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs in Hefe) (M. Sobotka) 81

Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie (L. und A. Kofler und A. Mayrhofer) 174

Mikrotechnik der anorganischen qualitativen Analyse, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis (A. A. Benedetti-Pichler) 176

Mineralfarben, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. III. Colori gialli (S. Augusti) 230

Molekulargewicht, Studien über Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit und Molekulargewicht (Beschwerungseffekt) (P. Krumholz und H. Watzek) 55

„Oxin", Das O-Oxynolin „Oxin". 1935. (R. Berg) 171

Perjodsäure, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse (F. Feigl und R. Uzel) 132

Pflanzenaschen, Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl (H. Tzoni) 208

p_H-Messung, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 2. Aufl. 1935 (W. Kordatzki) 173

Phenole, Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (L. Rosenthaler) . . 17

Phthalsäure, Phthalic Acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids (K. P. Yorks and M. L. Willard) . . 227

Physiologische Chemie, Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie. 3. Aufl. 1936 (S. Edlbacher) 309

Platinmetalle, Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen (J. Meyer und K. Hoehne) 64

Prontosil, Kleine mikrochemische Beiträge. XII (L. Rosenthaler) . . 17

Quecksilberoxyd, Kleine mikrochemische Beiträge. XII (L. Rosenthaler) 17

Silber, Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers (J. Donau) . 108

Styrylfarbstoffe, Über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse (P. Krumholz und E. Krumholz) 47

Tellursäure, Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse (F. Feigl und R. Uzel) 132

Thallium, Eine neue Methode zum Nachweis von Thallium (L. Kuhlberg) 183

Seite

Thallium, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes) 239

Titan, Über die Verwendung einer induzierten Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen (F. Feigl und E. Rajmann) . . . 60

Toxikologische Mikroanalyse. Qualitative Mikrochemie der Gifte und anderer gerichtlich-chemisch wichtiger Stoffe. 1935. (L. Rosenthaler) 75

Trinitroresorzin, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons (R. Fischer und A. Kofler) 38

Umbelliferon, Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (L. Rosenthaler) 17

Umkristallisationsapparat, An Apparatus for the Recrystallization of Small Amounts (B. K. Blount) 162

Vanillin, Kleine mikrochemische Beiträge. XII. (L. Rosenthaler) . . 17

Wenzels Adreßbuch und Warenverzeichnis der Chemischen Industrie des Deutschen Reiches. XVIII. Ausgabe. 1935 172

Wörterbuch der Chemie, Dictionnaire de la Chimie et de ses Applications. 1935. (C. Duval, R. Duval, R. Dolique) 75

Yohimbin, Some Tests for the Identification of the Alkaloid Yohimbine (M. L Shaner and M. L. Willard) 222

Zentrifugenröhrchen, Zerlegbare Zentrifugenröhrchen für gravimetrische Bestimmungen (St. D. Elek) 129

Zirkon, Über die Verwendung einer induzierten Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen (F. Feigl und E. Rajmann) . . 60

THE CHEMICAL SOCIETY.

The Chemical Society, founded in 1841 and incorporated by Royal Charter in 1848, aims at encouraging the development of the science of chemistry in all its branches and providing a regular and complete record of advances in chemical knowledge.

Fellowship of the Society is open to men and women who desire to be associated with the development of chemical science and to keep in direct touch with the advances of pure chemistry in this and other countries.

MEETINGS

The Society meets at Burlington House generally twice a month from October to June, for the presentation and discussion of papers, lectures and general discussions. Lectures and other meetings are also held outside London, and facilities exist by which Fellows may read papers at meetings of Local Sections of the Society of Chemical Industry.

PUBLICATIONS

Journal of the Chemical Society (issued monthly), contains original memoirs and special lectures delivered before the Society. (Price to the Public, £3 4s.)

British Chemical Abstracts "A" (Pure Chemistry), issued monthly, comprises comprehensive abstracts of recent British and foreign papers on organic, inorganic, physical, agricultural, mineralogical, physiological, and analytical chemistry. (Price to the Public, £3 14s.)

Annual Reports on the Progress of Chemistry, comprises a compact and valuable record of the advances in chemistry each year. (Price to the Public, 11s.)

LIBRARY

The Library contains over 36,500 volumes and is open for borrowing and reference purposes each weekday from 10 a.m. to 9 p.m., except on Saturday, when it closes at 5 p.m.

RESEARCH FUND

The Research Fund was established for the purpose of assisting investigators by defraying the cost of expensive materials. Grants are made by the Council in December, and the sum available each year is about £700. In the administration of this fund, applications from Fellows receive prior consideration.

PRIVILEGES OF FELLOWSHIP

(a) To receive the Journal of the Chemical Society.
(b) To receive British Chemical Abstracts "A" (Pure Chemistry).
(c) To purchase the Annual Reports on the Progress of Chemistry at 5s. 6d.
(d) To attend the Ordinary Scientific Meetings in London and elsewhere and to introduce two visitors thereto.
(e) To attend the Lectures delivered before the Society.
(f) To consult and borrow books in the Library.
(g) To apply for grants from the Research Fund.
(h) To purchase the publications of the Society of Chemical Industry and the American Chemical Society at reduced prices.

ANNUAL SUBSCRIPTION

The Annual Subscription to the Society is £3, but Fellows who, at the time of election, are under the age of 25, at present have the option of paying £1 10s. (one-half the Annual Subscription) and receiving until the end of the year in which they reach that age the Journal and the Annual Reports, but no other publications of the Society.

Forms of application for Fellowship can be obtained from the Assistant Secretary, The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W.1.

Die Zeitschrift

MIKROCHEMIE

erscheint zwanglos im Umfang von zirka dreißig Druckbogen pro Band, dessen Preis 40 Reichsmark beträgt.

Einzelhefte werden nur ausnahmsweise abgegeben. — Preise auf Anfrage.

Die Zeitschrift bringt sowohl Originalarbeiten als auch Berichte über die gesamte mikrochemische Literatur und Sammelreferate über die einzelnen Teilgebiete.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer und italienischer Sprache angenommen. Manuskripte sowie alle Korrespondenzen sind an die Redaktion der

MIKROCHEMIE

Wien, I., Maria-Theresien-Straße 10

zu senden.

Die Mitarbeiter erhalten ein Honorar von 30 Reichsmark für den 16seitigen Druckbogen, doch werden höchstens 1½ Druckbogen honoriert. — Außerdem werden 50 Sonderdrucke unberechnet geliefert.

Alle Rechte, einschließlich des Rechtes der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten.
Nachdruck sowie Übersetzung in fremde Sprachen nur mit Bewilligung des Verlegers gestattet.
Printed in Austria.

Fractional Distillation of Extremely Small Volumes of Liquids.

By

Anton A. Benedetti-Pichler and Julian R. Rachele[1])

Contribution from the Chemical Laboratories of the Washington Square College, New York University.

(Eingelangt am 12. Juli 1935.)

The necessity of carrying out separations of elements by means of distillation arises sometimes in the course of inorganic qualitative analysis[2]. The technique and apparatus described below has been developed for this purpose. However, it may prove useful also in other cases with similar requirements.

A distilling flask of the ordinary type holding only ½ cc. was found to be unsatisfactory for the task mentioned above. The gas chamber was tried next. This apparatus proved to be unfeasible also, because the bromine water droplet rapidly lost its bromine and, as distillation proceeded, the droplet would spread, causing the loss of material.

The use of the fractionation tubes of Emich[3], of the fractionation flasks of Alber[4] and of the rectification flask of Benedetti-Pichler[5], or of any of their variations, was out of the question, for the particular type of distillation necessary here was not adaptable to any of these apparatus. Their characteristics are of no help in the nearly quantitative distillation of a

[1] The material of this paper is from the thesis of J. R. Rachele, presented to the Graduate School of New York University, May, 1935, in partial fulfillment of the requirements for the degree of M. S.

[2] A. A. Noyes and W. C. Bray, A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, The Macmillan Company, New York, 1927.

[3] F. Emich and F. Schneider, Microchem. Lab. Man., Fig. 30, p. 34.

[4] Ibid., Fig. 33, p. 38.

[5] Ibid., Fig. 32, p. 37.

very small volume of liquid. All the above mentioned apparatus are intended for rather large volumes of liquid, the smallest volume being about 50 cmm. as with EMICH's tube. Moreover,

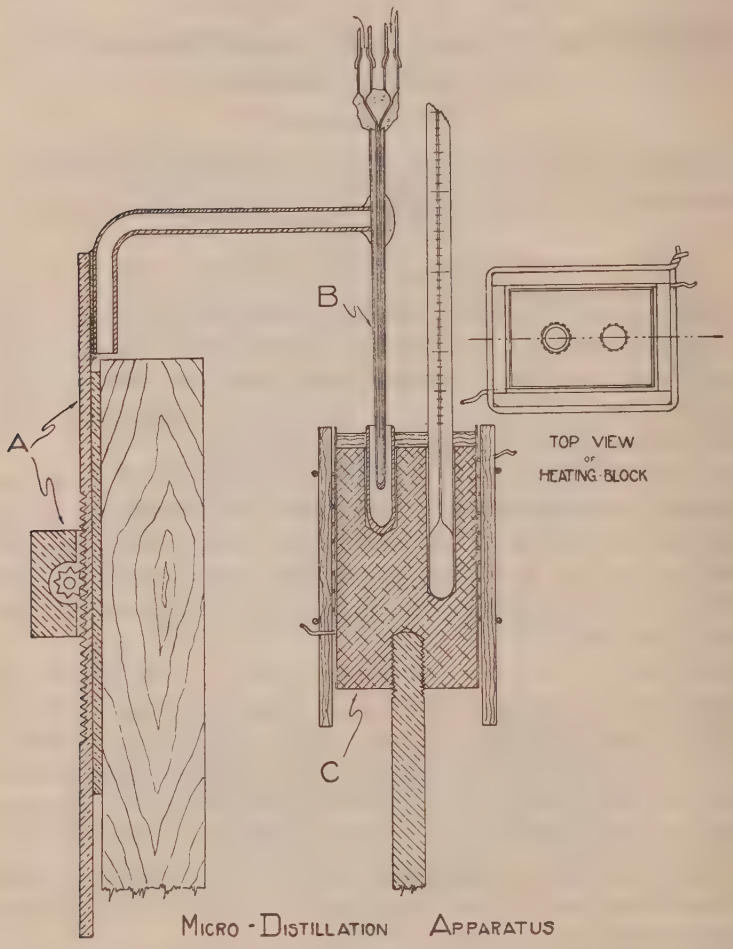


Fig. 1.

the use of asbestos or of small glass capillaries to prevent bumping makes inconvenient the recovery of the residue and probably would lead to great loss.

Cold Point Condensation Method.

Principle: Hence, it was necessary to devise a method for the distillation of only a few cmm. of liquid, permitting the practically quantitative collection of the distillate and the quantitative collection of the residue. As we have seen above, no method for the distillation of such small amounts and for the fulfillment of the forementioned requirements had been found to be in existence up to this time.

The solution of this problem, as set forth later in this paper, was based upon the principle that the conditions, set down above, would be realized if the distillation were carried out slowly, i. e. below boiling temperature, in a closely confined space with an efficiently cooled condenser of small surface area in the close proximity of the evaporating liquid. Indeed, the aim was to approximate as nearly as possible the ideal condition of collecting the distillate at a cold point of the space immediately above the surface from which evaporation takes place.

Description of Apparatus: The apparatus, of which there is herein included a diagram and of which there follows a description, was found to function to complete satisfaction. The apparatus is still in the experimental state, but it is intended to be made shortly into a refined, improved and more compact form.

In the diagram, *A* is a brass rack-and-pinion device for raising and lowering the condensing system *B*. The rack-and-pinion is attached to a piece of wood which serves as a support and which is held upright by a condenser clamp (not shown). At the top end of the rack is attached a short piece of 5 mm. glass tubing bent into an L. The adhesion is made by means of a thin layer of DeKhotinsky cement. At the horizontal end of the glass tubing the condensing system is held with DeKhotinsky cement. The outer tube of the condenser is drawn from 6 mm. soft glass. It tapers from 1.5 mm lower diameter to 3 mm. upper diameter and it has a length of about 60 mm. Inside this outer tube there are two fine capillaries, each less than 0.5 mm. in outside diameter. Each of these capillaries has an elongated bulb of about 2 mm. at the top. These bulbs serve for attaching rubber tubing

to the capillaries. The top of the outer tube is sealed airtight with DeKhotinsky cement, the cement extending high enough to cover any exposed capillary, thus serving as a solid protective setting for the capillaries. The rubber tubing leading from the shorter inner capillary is connected to a suction flask which in turn is connected to a water pump. The rubber tube leading from the longer inner capillary dips into a beaker filled with clean cracked ice and water. The vacuum created by the pump causes the ice cold water to circulate through the outer tube. Since the water rises but a little above the lower end of the shorter capillary, only the lower end of the condenser tube is cooled. The inside of this condensing system can be cleaned easily should the flow of water be retarded by impurities from the melting ice. The rubber tubing from the inlet capillary is removed. The water is drained from inside the condenser by turning on the pump. Then a drop of chromic acid solution is drawn in at the end of the bulb. It is then flushed out by replacing the rubber tubing leading from the water beaker.

C is a heating block made of aluminium, with dimensions of $2 \times 3 \times 5$ cm. A brass rod had been screwed in at the bottom serving as a handle. In the top of the block are drilled two holes, each with a bore of 7 mm. diameter. The four sides of the block are covered with a thin sheet of mica which serves as an electrical insulator. Over this mica is wound a length of about two feet of No. 27 nichrome wire. Over this coil of wire and extending below and above the block are placed pieces of asbestos board which act as a thermal insulator. The asbestos pieces are held tightly by means of two bands of copper wire. The two ends of the nichrome coil emerge from between the asbestos pieces. On each of these ends were placed a small screw and a nut to serve as a point of contact for a battery clip. A piece of asbestos covers the top of the heating block and is provided with two holes corresponding to the holes drilled in the block. One hole carries a thermometer. The distilling tube is inserted in the other hole. The distilling tube is a 2—3 cm. length of 6 mm. Pyrex tubing fused shut at one end. The heating unit is held upright by means of a buret clamp (not shown). The current used for heating was taken from 120 volt D. C. tap. A Biddle resistance of 64 ohms was used in series for the regul-

ation of the temperature. Contact is made with the ends of the heating coil with small battery clips.

The apparatus is now so arranged that, when the rack is moved down, the lower end of the condenser tube enters the distilling tube axially.

Distillation of Selenium as Bromide: An example of the application of this apparatus is now given.

The distilling tube was removed from the apparatus. The current was turned on and the resistance adjusted so that the heating block was heated to about 90° C. and the temperature remained rather constant.

Into the distilling tube were placed 1 cmm. of 0,1% Se solution, i. e., 1 gamma of selenium, and 9 cmm. of 9-molar HBr. The distilling tube was centrifuged to bring the liquids to the bottom.

Ice water was caused to pass through the condensing system. The distilling tube was inserted in its place in the heating block. A very small droplet of liquid bromine was placed on the tip of the condenser. The condenser tube was then lowered into the bore of the distilling tube by turning the pinion.

The distillation is carried out at about 90° C. To collect fractions, every five minutes, the condenser tube was raised and whatever distillate present was removed with a capillary pipet. This procedure was repeated until no more liquid remained in the distilling tube. Six fractions were thus collected, each fraction amounting to 1,5—2 cmm.

The distillation was repeated with 50 gammas of selenium to determine whether the method was quantitative also for such a "large" amount. The residue was analyzed and was found to be free of selenium.

Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse.

I. Theoretische Grundlagen.

Von

H. Fritz,

Wien.

(Eingelangt am 24. Juli 1935.)

Vor einigen Jahren habe ich an anderer Stelle[1] eine Elektro-Tüpfelmethode beschrieben und die zahlreichen Vorteile hervorgehoben, welche die praktische Anwendung des Grundprinzipes dieser Methode — der anodischen Auflösung des zu untersuchenden, elektrisch leitenden Materials — in der analytischen Chemie bietet. Ich habe bereits damals auf die Ausbaumöglichkeiten der Elektro-Tüpfelmethode, insbesonders auch für quantitative Arbeiten, hingewiesen und die Verwendbarkeit derselben in einem ganz speziellen Falle, nämlich zur Empfindlichkeitsbestimmung chemischer Farbreaktionen, aufgezeigt. Zur Ermöglichung eines quantitativen Arbeitens wurde die Elektrolyse mit rotierender Kathode durchgeführt, um den Schwierigkeiten, die sich aus rein theoretisch-elektrochemischen Gründen (Polarisation, Passivierung usw.) bei ruhenden Elektroden ergeben, wirksam zu begegnen. Es war jedoch klar, daß das Grundprinzip der Elektro-Tüpfelmethode auch mit ruhenden Elektroden für qualitative Untersuchungen brauchbare Ergebnisse liefert. In der Tat wurden später verschiedentlich derartige Arbeiten[2] veröffentlicht, die gleichfalls das elektrochemische Grundprinzip der Elektro-Tüpfelmethode anwenden. Eine spezielle Ausführungsform zur Feststellung der räum-

[1] H. Fritz, Ztschr. analyt. Chem. **78**, 418 (1929).

[2] A. Glazunow, C. 1930, II, 1104; C. 1932, I, 1398. R. Jirkovsky, C. 1931, II, 1721; E. Arnold, C. 1933, I, 2846. Vgl. auch R. Jirkovsky, Mikrochemie, **15**, 331 (1934).

lichen Verteilung der chemischen Bestandteile von Mineralien[3] wurde als elektrographische Methode bezeichnet. Diese Bezeichnung ist für alle Untersuchungen sehr zutreffend, die sich auf die räumliche Verteilung verschiedener chemischer Bestandteile in Mineralien bezw. von Einschlüssen in elektrisch leitenden Werkstoffen, insbesonders Metallegierungen, erstrecken.

Mir erscheint die Sammelbezeichnung „Elektro-Tüpfelanalyse" für alle analytischen Verfahren, die auf dem Grundprinzip der elektrolytischen Auflösung bezw. Abscheidung von Metallen (Legierungen bezw. elektrisch leitenden chemischen Verbindungen) beruhen, als die einzig richtige. Denn alle Voraussetzungen und Bedingungen, die für die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen bestehen, treffen in vollem Maße auch für die elektrolytisch in Lösung und damit zur Reaktion gebrachten Ionen zu. Auch werden fast ausschließlich die aus der Tüpfelanalyse[4] bekannten Reaktionen von hoher Empfindlichkeit verwendet. In dieser Erkenntnis wurde die Bezeichnung „Elektro-Tüpfelanalyse" von mir gewählt und ich verstehe darunter alle chemisch-analytischen Methoden, welche auf dem elektrochemischen Prinzip der elektrolytischen Auflösung und Abscheidung bezw. Fällung von Ionen aufgebaut sind.

Es war zu erwarten, daß die Heranziehung elektrochemischer Theorien für chemisch-analytische Zwecke noch zahlreiche neue praktische Anwendungsmöglichkeiten der Elektro-Tüpfelmethode[5] liefern wird. Diesbezüglich durchgeführte Untersuchungen haben beachtenswerte Ergebnisse gebracht, über die noch näher berichtet werden wird.

Im Nachstehenden werden als vorläufige Mitteilung einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse beschrieben, die auf Grund bereits erzielter günstiger Versuchsergebnisse die praktische Anwendung bei analytischen Untersuchungen von Metallen und Legierungen ermöglichen.

---

[3] R. Jirkovsky, Bánský Svět, ročník XI.

[4] Vgl. hiezu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935.

[5] F. Feigl, Qualitative Analyse etc. S. 6, Fußnote 3.

Elektrotüpfeln auf Metallstreifen.

Wenn ein Metall in die Salzlösung eines elektrochemisch edleren Metalles eingetaucht wird, so erfolgt bekanntlich auf dem elektrochemisch unedleren Metall eine Abscheidung des elektrochemisch edleren Metalles. Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle gibt uns die Möglichkeit, in jedem praktisch vorkommenden Falle sofort auszusagen, welches Metall zur Abscheidung gelangt. Wendet man das Prinzip der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle auf chemisch-analytische Zwecke an, so ergibt sich die Möglichkeit einer Abscheidung eines einzelnen, bezw. einer ganzen Gruppe von Metallen. Dies ermöglicht bei geeigneter Arbeitsweise eine neue Ausführungsform der Elektro-Tüpfelmethode, und zwar ohne Benützung einer besonderen Stromquelle und als richtige Tüpfelmethode. Ein Beispiel soll die Richtigkeit dieser Behauptung veranschaulichen.

Verwendet man statt Tüpfelpapier einen Streifen blanken Kupferblechs und bringt auf dieses mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen ammoniakalischer Silberlösung, so entsteht je nach dem Prozentgehalt an Silber sofort oder nach einiger Zeit im Bereiche des aufgebrachten Tropfens die Abscheidung von metallischem Silber auf dem Kupferblech. Infolge des Farbunterschiedes zwischen Kupfer und Silber ist der Niederschlag sehr deutlich wahrnehmbar. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine ziemlich hohe. Diese Ausführungsform der Elektro-Tüpfelmethode arbeitet ohne jede äußere Stromzufuhr gleichwohl rein elektrochemisch, wobei der jeweils verwendete Metallstreifen das mit der Reagenzlösung präparierte Tüpfelpapier ersetzt.

Die beim Elektrotüpfeln auf Metallstreifen vorliegenden Verhältnisse sind von denen auf Tüpfelpapier allerdings weitgehend verschieden. Es gibt kein Aufsaugen des aufgebrachten Tropfens der zu untersuchenden Lösung, daher auch keine Diffusions- und Kapillarerscheinungen. Im Gegenteil, der aufgebrachte Tropfen zieht sich infolge Oberflächenspannungserscheinungen fast zu reiner Kugelform zusammen, also auf den kleinsten Raum, wodurch die kleinstmögliche Reaktionsfläche und damit eine Erhöhung der

Empfindlichkeit dieses Elektro-Tüpfelnachweises erzielt wird. Denn die Verfärbung der angetüpfelten Metallfläche ist auf einen sehr kleinen Raum beschränkt und dadurch intensiver und leichter wahrnehmbar. Diese Erhöhung der Empfindlichkeit bedeutet für das Elektrotüpfeln einen großen Vorteil. Andererseits gehen natürlich manche Vorteile, die die Verwendung von Papier beim Tüpfeln bietet[6], beim Elektrotüpfeln auf Metallstreifen verloren. So entfällt z. B. die Möglichkeit zu Trennungen infolge Kapillarerscheinungen, wie sie bei manchen Tüpfelreaktionen ausgenützt werden kann.

Dagegen ermöglicht die Beobachtung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen schon bei Zuhilfenahme einer gewöhnlichen Lupe die Erfassung vieler interessanter Details des Reaktionsverlaufes, die bei Ausführung auf Papier bezw. im Reagenzglas vielfach verloren gehen. Das Elektrotüpfeln auf Metallstreifen wird jedoch auch zur Verfolgung gewisser physikalischer bezw. physikochemischer Vorgänge mit Vorteil Anwendung finden können, und die Auswertung derartiger Erscheinungen, wie etwa der Oberflächenspannung, dürften für chemisch-analytische Zwecke, insbesondere für die Erhöhung der Empfindlichkeit chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Verschiedene Beobachtungen, die gelegentlich der durchgeführten Versuche gemacht wurden, deuten bereits darauf hin, daß der Randzone des aufgebrachten Flüssigkeitstropfens eine besondere Bedeutung zukommt.

Die bisher durchgeführten Versuche mit ammoniakalischer Silberlösung auf blankem Kupferblech haben ergeben, daß mit steigender Verdünnung der verwendeten Silberlösung der Niederschlag auf dem Kupferblech immer schwächer und die Zeit bis zur Ausfällung des Silbers immer länger wird. Bei stärkerer Verdünnung kommt es schließlich nur zu einer Trübung des Tropfens, und das in feinst verteiltem Zustand ausgefällte Silber wird durch die Oberflächenspannungskräfte in Form eines feinen Häutchens auf der Oberfläche des Tropfens festgehalten, o h n e d a s K u p f e r b l e c h z u e r r e i c h e n. Es läßt sich auch der Übergang von der ziemlich grobflockigen Ausfällung bei höherer (etwa 0,1%iger) Konzentration der Silberlösung zu einer mit steigender Verdünnung immer feiner werdenden Verteilung des ausgefällten Silbers

[6] F. Feigl, Qualitative Analyse etc., 2. Aufl., S. 116.

unter Zuhilfenahme einer Lupe ausgezeichnet verfolgen, ebenso auch die Vorgänge in der Randzone des Tropfens, wo eine Ansammlung gröberer Teilchen erfolgt. Die Wirkung der Oberflächenspannungskräfte ist an der lebhaften Bewegung des ausgefällten Silbers deutlich zu beobachten.

Besondere Bedeutung kommt der Passivierung der als Reagenzstreifen verwendeten Metalle zu, da dadurch die Abscheidung des elektrochemisch edleren Metalles stark behindert, unter Umständen sogar ganz unmöglich gemacht werden kann. Auch auf die Farbe des jeweils verwendeten Metallstreifens bezw. des abzuscheidenden Metalles muß Rücksicht genommen werden, obzwar die Möglichkeit besteht, künstlich Farbunterschiede zu erzeugen, etwa durch Überführung des abgeschiedenen Metalles in ein stark gefärbtes Sulfid oder andere geeignete, in der Farbe vom Metallstreifen stark abweichende chemische Verbindungen.

Es ist nicht gleichgültig, in welcher Wertigkeitsstufe ein durch Elektrotüpfeln abzuscheidendes Metall in der jeweils untersuchten Lösung vorliegt, weil die Stellung des abzuscheidenden Metalles in der elektrochemischen Spannungsreihe von der Wertigkeit des in Lösung befindlichen Metallions abhängt. Mitunter werden sich bei Beachtung dieses Umstandes Trennungsmöglichkeiten innerhalb der abzuscheidenden Metalle ergeben, die durch ein gegebenes Metall, etwa Kupfer, gemeinsam zur Abscheidung gelangen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse gewisser Metallsalze in verschiedenen Wertigkeitsstufen, etwa von HgCl bezw. $HgCl_2$, geben uns Gelegenheit, durch geeignete Wahl Trennungsmöglichkeiten zu schaffen. Verwendet man beispielsweise als Metallstreifen ein blankes Kupferblech, so können aus einem Lösungsgemisch von Metallsalzen alle elektrochemisch edleren Metalle als Kupfer, also Hg^{+}, Hg^{++}, Ag, sowie Gold und die Metalle der Platingruppe durch Elektrotüpfeln abgeschieden und derart aus der untersuchten Lösung entfernt werden. Wird also der beim Elektrotüpfeln auf das Kupferblech aufgebrachte Tropfen der zu untersuchenden Lösung nach einigen Minuten Einwirkung durch Auflegen eines doppelt zusammengelegten Tüpfelpapierstreifens aufgesaugt, so bleibt auf dem Kupferblech die Hauptmenge des Niederschlages der elektrochemisch edleren Metalle zurück, während von dem doppelten Tüpfelpapier das auf dem Kupferblech direkt auf-

gelegene als Filterschicht den in feinster Pulverform im Flüssigkeitstropfen befindlich gewesenen Rest der abgeschiedenen Metalle zurückhält, wogegen das zu oberst gelegene zweite Tüpfelpapier einen Teil der nunmehr von den elektrochemisch edleren Metallen als Kupfer befreiten Salzlösung enthält. Beide Tüpfelpapierstreifen können sogleich zu weiteren Tüpfelreaktionen verwendet werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß Kupfer aus dem Kupferblechstreifen elektrochemisch in Lösung gegangen ist. Die Prüfung auf einen etwaigen Kupfergehalt der untersuchten Lösung muß daher stets in der ursprünglichen Lösung vorgenommen werden, was keine Schwierigkeiten bereitet, da wir z. B. in der Tüpfelreaktion mit Benzoinoxim oder Rubeanwasserstoffsäure hervorragend scharfe und spezifische Nachweismethoden für Kupfer besitzen.

Es ist bekannt, daß die Abscheidung von Metallen aus Lösungen durch elektrochemisch unedlere Metalle nicht aus jeder Lösung gelingt. Bei manchen Metallen spielt die Reaktion der verwendeten Lösung eine Rolle, andere wieder werden selbst aus Lösungen von Komplexverbindungen, ja sogar aus praktisch unlöslichen festen Verbindungen zur Abscheidung gebracht. Es gibt also eine große Zahl von Möglichkeiten, das Elektrotüpfeln auf Metallstreifen zur Durchführung von Identitätsreaktionen zu benützen.

Dabei ist noch weiter zu berücksichtigen, daß die Verwendung besonderer Kontaktmetalle, als welche beispielsweise speziell die elektrochemisch unedelsten Metalle wie etwa Al, Mg, Zn verwendet werden können, noch weitergehende Kombinationen als die eben angedeuteten zur Erzielung von Trennungen innerhalb ganzer durch Elektrotüpfeln abscheidbarer Metallgruppen ermöglichen dürfte.

Aus den vorgebrachten Darlegungen geht hervor, daß die Anwendung der eben beschriebenen Ausführungsform der Elektro-Tüpfelmethode für chemisch-analytische Zwecke eine Reihe praktisch sehr verwendbarer neuer, rasch und einfach durchführbarer Nachweis-, bezw. Trennungsmethoden erwarten läßt.

Die Elektro-Tüpfelanalyse, deren Anwendungsmöglichkeiten mit der eben auseinandergesetzten Ausführungsform, die auf der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle aufgebaut ist, bei weitem nicht erschöpft sind, erscheint geeignet, die qualitative

Analyse von Metallen und Legierungen, bezw. elektrisch leitenden chemischen Verbindungen, wie z. B. Sulfiden usw., in grundlegender Weise zu ändern, wobei der systematische Gang der chemischen Untersuchung ein von dem bisherigen vollkommen verschiedener werden wird. Für den weiteren Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse, den ich bereits in meiner schon zitierten Erstveröffentlichung [7] über diesen Gegenstand in seinen Hauptzügen skizziert habe, werden nach Maßgabe des Fortschreitens der im Gange befindlichen Untersuchungen weitere experimentelle Beiträge folgen.

Elektro-Tüpfelanalyse mit ruhenden Elektroden.

So einfach auch die Ausführung der Elektro-Tüpfelanalyse in der Theorie erscheinen mag, darf nicht übersehen werden, daß sich in der Praxis mancherlei Schwierigkeiten ergeben, deren Überwindung jedoch durch geeignete Versuchsanordnung unter Berücksichtigung der einschlägigen theoretischen Erkenntnisse der Elektrochemie gelingt. Ich spreche zunächst nur von der Anwendung der Elektro-Tüpfelanalyse für qualitative Untersuchungen. Schon F. Feigl hat in seinem klassischen Werk über Tüpfelreaktionen [7], bei Besprechung der sogenannten elektrographischen Methode, darauf hingewiesen, daß gewisse Schwierigkeiten zu erwarten sind. Gerade bei Mineralien ist ganz unzweifelhaft, je nach dem den einzelnen Bestandteilen zukommenden Übergangswiderstand, mit einer sehr ungleichmäßigen Stromverteilung zu rechnen. Von sonstigen Störungen, die durch Polarisationserscheinungen, Passivierung usw. auftreten können, sei hier ganz abgesehen. Für rein qualitative Untersuchungen liegt jedoch nicht in diesen Erscheinungen die größte Gefahr eines Versagens, sondern vielmehr in Störungen chemischer Art, welche unter Umständen auftreten können.

Angenommen, es läge eine Silber-Palladium-Zinn-Legierung zur Untersuchung vor und wir würden diese nach der Elektro-Tüpfelmethode, bezw. der vollkommen analogen elektrographischen Methode auf Silber prüfen. Es zeigt sich, daß weder das Silber noch das gesamte Palladium in das Papier gelangen, sondern daß beide Metalle gefällt werden und sich an der Oberfläche des zu untersuchenden Probestückes als dunkler Belag absetzen. Die glei-

[7] F. Feigl, Qualitative Analyse etc., 2. Aufl., S. 449—450.

che Störung würden auch alle anderen Metalle verursachen, die durch Stannosalz chemisch gefällt werden, wie z. B. Gold, Platin usw. Ich konnte diese Beobachtung gelegentlich der Untersuchung einer Silber-Palladium-Zinn-Legierung machen, auf welche übrigens in einer besonderen Veröffentlichung noch eingehend zurückzukommen sein wird.

Die richtige Wahl des geeigneten Elektrolyten zur Erhöhung der Leitfähigkeit des mit dem Reagens getränkten Papierstreifens ist von großer Wichtigkeit, da derselbe unter Umständen gleichfalls unangenehme Störungen des Reaktionsverlaufes bewirken kann. Es muß betont werden, daß eine Prüfung auf jenes Metall, welches als Kathode gedient hat, im verwendeten Papierstreifen nicht ratsam erscheint, weil jeder Elektrolyt das Kathodenmaterial mehr oder minder angreift, sofern dasselbe nicht aus Platin besteht. Denn zu Tüpfelreaktionen werden fast ausschließlich besonders empfindliche chemische Reaktionen verwendet, die vielfach schon Spuren bestimmter Ionen scharf anzeigen. Es empfiehlt sich, das Auflegen und Abnehmen des Probestückes unter Strom vorzunehmen, falls eine Versuchsanordnung gemäß der elektrographischen Methode angewendet wird.

Ich habe nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten wegfallen, wenn das Elektrotüpfeln mit ruhenden Elektroden in folgender Weise vorgenommen wird:

Ein Metallstreifen und ein Zelluloidstreifen von passender Länge und Breite (ich benütze solche von etwa 2 cm Länge und 1 cm Breite) werden nebeneinander gelegt und über beide Streifen der mit der Reagenslösung, bezw. mit dem Elektrolyten getränkte Tüpfelpapierstreifen gelegt. Auf den über dem Zelluloidstreifen befindlichen Teil des Tüpfelpapiers legt man das zu untersuchende Material und setzt auf dieses den Kontaktstift des positiven Poles der Stromquelle auf. Die Kontaktstelle für den negativen Pol der Stromquelle befindet sich auf oder zweckmäßiger unter dem Metallstreifen. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß eine direkte chemische Reaktion der beiden als Elektroden dienenden Metalle, Legierungen oder dgl. unmöglich ist, da diese nunmehr durch die Entfernung der auf einer isolierenden Unterlage (Zelluloid oder dgl.) liegenden Probe von dem an die isolierende Unterlage angrenzenden Rande des als Kathode dienenden Metallstreifens getrennt sind und nur durch den feuchten Papierstreifen

in leitender Verbindung stehen. Es treten daher aus dem als Anode geschalteten Untersuchungsmaterial die Ionen ungehindert und ohne Möglichkeit einer direkten chemischen Reaktion mit dem Kathodenmaterial in das Papier ein, wo sie entweder sofort in Form unlöslicher Reaktionsprodukte fixiert werden können oder aber zunächst in löslicher Form auftreten. Statt zweier getrennter Streifen aus Zelluloid, Glimmer oder einem anderen waschbaren Isoliermaterial, bezw. aus Metall kann natürlich auch der als Kathode verwendete Metallstreifen selbst bis zu entsprechender Länge (etwa $^2/_3$) mit einem isolierenden Überzug, etwa durch Lackierung oder dgl., versehen werden, was die Handhabung bedeutend bequemer gestaltet. Die beschriebene Methode bietet möglicherweise einen Weg, die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen zu einer Trennung der chemischen Bestandteile des Untersuchungsmaterials zu verwenden und damit einen Vorteil zu gewinnen, ähnlich jenem, der manchmal durch Ausnützung der kapillaren Trennung in der Tüpfelanalyse gegeben ist [6]. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen wurde bereits mit Erfolg einer analytischen Trennungsmethode [8] zugrunde gelegt. Es kann demnach erwartet werden, daß die Anwendung dieses elektrochemischen Prinzips auch bei den Kationen von einem praktisch brauchbaren Erfolg begleitet sein wird. Über das Ergebnis der noch im Gange befindlichen Versuche soll nach deren Abschluß berichtet werden.

Ich habe bereits eingangs dieser Arbeit eine Ausführungsform der Elektro-Tüpfelmethode beschrieben, die ohne besondere Stromquelle arbeitet, nämlich das Elektrotüpfeln auf Metallstreifen. Die Elektrochemie kennt aber die Möglichkeit einer Stromerzeugung, nämlich die elektrochemischen Elemente, bezw. Ketten, welche für den Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse von Interesse sein könnte. Für die Elektro-Tüpfelanalyse bleibt auch die Ausnützung dieser Möglichkeit offen.

Elektrotüpfeln ohne Benützung einer besonderen Stromquelle.

Werden zwei verschiedene Metalle in die Lösung eines Elektrolyten eingetaucht, so bildet diese Anordnung ein Element, durch welches bei Herstellung einer äußeren leitenden Verbindung zwi-

[8] S. J. Djatschowsky und T. J. Issajenko, C. 1931, II, 1165.

schen den beiden Metallen ein elektrischer Strom fließt. Beim Elektrotüpfeln liegen aber ganz analoge Verhältnisse vor. Wir benützen ein Metallplättchen als Kathode, legen auf dieses ein mit einem Elektrolyten getränktes feuchtes Papier und auf dieses die zu untersuchende Probe aus elektrisch leitendem Material. Eine Spannungs-, bezw. Strommessung zeigt uns sofort das Vorhandensein, bezw. die Richtung und Stärke des von diesem Element jeweils gelieferten elektrischen Stromes an. Wir haben also die Möglichkeit, in der angedeuteten Weise gleichfalls ohne jede äußere Stromzufuhr das Elektrotüpfeln vorzunehmen. Zu einer allgemeinen Anwendung wird diese besondere Ausführungsform des Elektrotüpfelns ohne Stromquelle kaum in Betracht kommen, doch wird sie wahrscheinlich in speziellen Fällen mit Vorteil Anwendung finden können und für gewisse Zwecke sogar besonders geeignet sein. Auch darüber wird zu einem späteren Zeitpunkt noch eingehend berichtet werden. Es mußte bei Besprechung der theoretischen Grundlagen der Elektro-Tüpfelanalyse der Vollständigkeit halber auch auf diese Ausführungsform des Elektrotüpfelns hingewiesen werden.

Die größte praktische Bedeutung der Elektro-Tüpfelanalyse liegt aber ohne Zweifel darin, daß diese Methode wie keine andere geeignet erscheint, einen gänzlich neuartigen, von dem bisherigen Gang der analytisch-qualitativen Untersuchung grundlegend verschiedenen systematischen Tüpfelanalysengang für Metalle und Legierungen, bezw. elektrisch leitende chemische Verbindungen zu schaffen, der uns von der Notwendigkeit enthebt, unbedingt über Sonderreagenzien zur Durchführung von Identitätsreaktionen für jedes einzelne chemische Element verfügen zu müssen, wenn wir uns von dem bisher üblichen systematischen Gang der qualitativen Analyse frei machen wollen. Da die Elektro-Tüpfelanalyse eine elektrochemische Methode ist, erscheint der Weg zur Lösung des gestellten Problems klar vorgezeichnet. F. Feigl [7] hat darauf hingewiesen, daß das elektrochemische Abscheidungspotential der verschiedenen Elemente der Schlüssel zur Lösung ist.

Es erschien mir notwendig, vor Veröffentlichung meiner experimentellen Arbeiten zunächst die theoretischen Grundlagen der Elektro-Tüpfelanalyse zusammenhängend darzustellen und ihre

verschiedenen Ausführungsformen zu beschreiben. Es kann nunmehr der Versuch zu einer Einteilung der bisher bekannten Elektro-Tüpfelverfahren und zu ihrer einheitlichen Bezeichnung unternommen werden.

Die Bezeichnung „Elektro-Tüpfelanalyse" umfaßt alle analytischen Verfahren und Methoden, welche auf der elektrolytischen Abscheidung oder Lösung von Metallen, Legierungen oder elektrisch leitenden chemischen Verbindungen beruhen. Die Elektro-Tüpfelanalyse bedient sich fast ausschließlich der in der üblichen Tüpfelanalyse gebräuchlichen Hilfsmittel, Verfahrensarten und Reagenzien, insbesonders z. B. erfolgt der Nachweis der Ionen unter Verwendung kleinster Mengen Untersuchungsmaterial auf Papier, welches entweder schon mit geeigneten Reagenzien präpariert ist oder erst nach elektrolytischer Einbringung der Ionen mit geeigneten Reagenzlösungen angetüpfelt wird, oder es werden blanke Metallstreifen direkt mit der zu untersuchenden Lösung angetüpfelt zwecks Abscheidung der elektrochemisch edleren Metalle u. dgl. mehr. Daraus geht die vollkommene Analogie der Elektro-Tüpfelanalyse mit der bekannten Tüpfelanalyse hervor, von welcher sie sich nur durch die Art der Einbringung der nachzuweisenden Ionen in das Tüpfelpapier unterscheidet.

Die verschiedenen im Vorhergehenden beschriebenen Elektro-Tüpfelverfahren lassen sich gemäß der Besonderheiten ihrer theoretischen Grundlagen bezw. ihrer Ausführung etwa folgendermaßen einteilen:

Die
Elektro-Tüpfelanalyse
umfaßt Verfahren, welche

I. ohne Benützung einer besonderen Stromquelle	II. mit Benützung einer besonderen Stromquelle
arbeiten und die	
a) auf der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle	a) eine rotierende und eine ruhende Elektrode
b) auf der elektrochemischen Theorie der Elemente bezw. Ketten	b) ruhende Elektroden
aufgebaut sind.	aufweisen.

Kleine mikrochemische Beiträge. XII[1]

Von

L. Rosenthaler,

Bern.

(Eingelangt am 27. Juli 1935.)

1. Unterscheidung von gelbem und rotem Quecksilberoxyd.

Rotes Quecksilberoxyd reagiert mit einer Anzahl von Stoffen beträchtlich langsamer, als das gelbe. Man kann dies unter dem Mikroskop feststellen und zur Unterscheidung der beiden Stoffe benützen, wie folgende Beispiele zeigen.

	HgO gelb	HgO rot
Ammoniak	Geht langsam in eine weiße Verbindung über	Bleibt rot
Natriumbisulfit (konz. Lösung)	Wie mit Ammoniak	Bleibt lange rot
Kaliumbisulfat (10%ige Lösung)	Wird in dünner Schicht rasch hellgelb	Bleibt rot

2. Über Kristallfällungen des Vanillins.

Zu Kristallfällungen des Vanillins kann man die durch die freie Phenolgruppe mögliche Salzbildung benützen. So habe ich schon früher die mit Alkalilaugen entstehenden Kristallfällungen beschrieben[2]. Analoge Reaktionen treten mit Barytwasser und Magnesiamixtur ein. Durch letztere entstehen an den Vanillin-Kristallen lange Stäbe, die dann später — oft in Büscheln und Sternen — auch in der Flüssigkeit auftreten. Mit Barytwasser erfolgt sofort Umwandlung in Nadeln (Fig. 1). Auch die Tröpfchen der Mikrosublimate geben beide Reaktionen. Mit Kalkwasser konnte eine entsprechende Reaktion nicht beobachtet werden. Auch mit Bleiessig setzt sich Vanillin um. Ein damit versetztes Mikrosublimat verwandelte sich in Rosetten aus Nadeln und zugespitzten ovalen Tafeln (Fig. 2).

Über weitere Kristallfällungen des Vanillins siehe nächste Mitteilung.

[1] Vorhergehende Mitteilg. Mikrochemie **14**, 363 (1933/34).

[2] L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen 2. Aufl., Stuttgart 1923, S. 155.

3. Unterscheidung von Vanillin, Ferulasäure, Umbelliferon und Methylumbelliferon.

Reagens	Vanillin	Ferulasäure	Umbelliferon	Methylumbelliferon
Gesättigte Lösung von Natriumkarbonat	Büschel langer Nadeln (Fig. 3)	Zuerst Lösung, dann Nadeln und Stäbchen, auch in Sternen u. dgl.	Zuerst Lösung, dann allmählich große Nadeln oder Stäbe, teils isoliert, teils in mannigfachen Aggregaten (Fig. 4)	—
50%ige wässerige Natronlauge	Durch Erhitzen lange Nadeln	Durch Erhitzen große, schmale oder breite mehreckige Platten	—	Sehr langsam gelbe derbe Kristalle (Prismen, Rauten u. a.) (Fig. 5)
Gesättigte methanolische Natronlauge	Nadeln	Bildung von Nadeln, besser u. rascher durch Erwärmen	—	—
ZWIKKERS Kupfer-Pyridin-Reagens	Über Tropfen verschieden gefärbte (braun, gelb, grau, blau) Kristalle (Prismen, Rauten, Tafeln) (Fig. 6)	Allmählich feine braune Nadeln, meist in Sternen	—	Die durch Erwärmen entstandenen Tröpfchen bilden nach dem Erkalten lange Stäbe und Prismen (unverändertes Methylumbelliferon?)
Aus alkalischer Lösung durch Säure	Lange schmale Stäbe oder Nadeln	Nadelbüschel	Amorph, z. T. Fäden	Kurze Prismen u. lange Stäbe
Brom-Bromwasserstoff	Über Tröpfchen vorwiegend viereckige farblose Blättchen	—	Über Tröpfchen braune Büschel kleiner Spieße, zuletzt Büschel heller langer schmaler Stäbe	Über Tröpfchen rasch Büschel brauner feiner Nadeln (seltener helle Stäbe)

4. Fällungen von Phenolen mit p-Diazonitranilin.

Das p-Diazonitranilin ist auf dem Gebiete der Phenole hauptsächlich nach dem Vorgang von BADER [3] zu quantitativen Bestimmungen und zu Farbenreaktionen verwendet worden. Dagegen hat seine Eigenschaft, schwerlösliche Verbindungen mit Phenolen zu geben, zu deren Identifizierung wenig Beachtung gefunden. Zu erwähnen ist die Angabe von YANAGISAWA-SARTO [4], daß p-Diazonitranilin mit β-Naphthol eine scharlachrote Färbung oder Niederschlag gibt. Die Fällungen des genannten Reagens können aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, auch zum Nachweis anderer Phenole verwendet werden. Benutzt wurde es in der von E. RIEGLER [5] angegebenen Zusammensetzung: Man bringt in einen 250 cm³ fassenden Meßkolben 2,5 g p-Nitranilin, 25 cm³ Wasser und 5 cm³ konz. Schwefelsäure. Die durch Umschwenken entstehende Lösung verdünnt man mit 25 cm³ Wasser, schüttelt durch und fügt eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser hinzu. Nach sehr kurzer Zeit und wiederholtem Umschwenken des Kolbens wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Die Fällungen wurden mit 5 cm³ der Phenollösung im Reagensglas vorgenommen. Beurteilung für verdünnte Lösungen nach 24 Stunden.

Phenol. Gelb, Trübung, dann Ausscheidung gelber Nadeln; nach 24 Stunden Niederschlag orange, neben den Nadeln gelbe Platten. Mit Lösung 1 : 10000 schwache, teilweise kristallinische Fällung.

o-Kresol. Gelb, Trübung, dann Ausscheidung gelber Nadeln. Der nach 24 Stunden orange Niederschlag enthält gelbe Nadeln und Fäden in Sternen, Büscheln und dergl. Die mit Lösung 1 : 100000 noch eintretende schwache Fällung ist teilweise kristallinisch.

m-Kresol. Mit Lösung 1 : 4000 rotbraune gallertige Fällung einer amorphen, Nadeln enthaltenden Masse. Der nach 24 Stunden rotorange Niederschlag enthält neben großen gelben Nadeln orangerote Nädelchen. Sehr schwache Fällung noch in Lösung 1 : 100000.

---

[3] Bul. Soc. de Stiinte din Bucuresti 8, 51 (1899).

[4] Journ. Pharm. Soc. Japan 1913 nach Pharm. Ztg. 58, 1011 (1913).

[5] Pharm. Zentralh. 41, 463 (1900).

p-Kresol. Gibt allmählich schwache Trübung, nach 24 Stunden braune schmale Stäbe und Fäden enthaltende Abscheidung. Wenig empfindlich. Negativ bereits in Lösung 1:4000.

Vanillin. Die Lösung 1:1000 bleibt lange klar; nach 24 Stunden geringer brauner Niederschlag mit garbenartigen Büscheln gelber Nadeln. Die Lösung 1:2000 läßt nach 24 Stunden noch einige Nädelchen entstehen.

Thymol. Die Lösung 1:2000 wird rasch gelb, dann tritt orangefarbene Trübung ein, die Flüssigkeit nimmt schwach rosarote Färbung an; nach 24 Stunden ist ein orangefarbener Niederschlag mit ebensolchen Nadeln zu beobachten. Die Lösung 1:100000 gibt noch einen teilweise kristallinischen Niederschlag, die 1:200000 noch stärkere, die 1:400000 noch schwache Trübung.

Guajakol. Orange Trübung, nach 24 Stunden orangebrauner amorpher[6] Niederschlag. Bejahend noch in Lösung 1:25000.

α-Naphthol. Die Lösung 1:2000 gibt eine gallertige braunrote Flockung amorpher Schollen; nach 24 Stunden unverändert. Die Lösung 1:200000 zeigt noch einen rötlichen Ton, nach 24 Stunden noch unbedeutenden Niederschlag.

β-Naphthol. Die Lösung 1:2000 gibt sofort eine gallertige braunrote Flockung mit Fäden und Nadeln; nach 24 Stunden unverändert. Die Lösung 1:1 Million wird noch rötlich; nach 24 Stunden noch wahrnehmbare Trübung.

Brenzkatechin. Die Lösung 1:2000 gibt (unter Gasentwicklung) amorphen rotbraunen, nach 24 Stunden unveränderten Niederschlag; noch in Lösung 1:1 Million zu beobachten.

Resorzin. In Lösung 1:2000 orangerote gallertige Fällung aus Nadeln und Fäden; nach 24 Stunden unverändert. Die Lösung 1:80000 gibt noch eine einzelne Nadeln enthaltende Fällung.

Hydrochinon. In Lösung 1:2000 schmutzig-gelbe Ausscheidung mit großen, gelben Spießen; nach 24 Stunden ist der Niederschlag braun, sonst unverändert. Die Lösung 1:200000 zeigt nach 24 Stunden eine kaum wahrnehmbare Flockung.

[6] Der Niederschlag ist aus Methanol und Benzol kristallinisch zu erhalten. Dasselbe trifft vielleicht auch für andere als amorph beschriebene Niederschläge zu.

Orzin. Rote oder braunrote amorphe, gallertige Fällung; nach 24 Stunden unverändert. Grenzkonzentration bei etwa 1 : 25000.

Phlorogluzin. Rotbraune gallertige, amorphe Fällung; nach 24 Stunden unverändert. Schwache Ausscheidung noch in Lösung 1 : 50000.

Pyrogallol. Mit Lösung 1 : 2000 erst Gelbfärbung, dann (unter Gasentwicklung) orangefarbene, nach 24 Stunden unveränderte Ausscheidung. Die Lösung 1 : 100000 gibt noch eine schwache Fällung.

Erwähnenswert ist noch, daß auch Apomorphin (als Hydrochlorid angewandt) und Azetessigester mit p-Diazonitranilin Fällungen geben. Mit letzterem entsteht allmählich ein Gewirr gelber Nadeln, mit ersterem in Lösung 1 : 2000 ein schmutziggrüngrauer, später grünbrauner amorpher Niederschlag. Grenzkonzentration etwa 1 : 50000.

5. Über das Verhalten von Zwikkers Kupfer-Pyridin-Reagens gegen Phenole.

Von den in der vorhergehenden Mitteilung aufgeführten Phenolen wandelt sich (festes) Phlorogluzin mit ZWIKKERS Reagens in tiefblaue Stäbe und Prismen (Fig. 7) um, Brenzkatechin gibt über Tropfen langsam grüne Nadeln und Stäbe, z. T. in Rosetten. Mit den andern Phenolen wurden keine Kristallbildungen beobachtet.

6. Kristallfällungen des Prontosils.

Das von der I.G.-Farbenindustrie hergestellte Prontosil ist nach deren Angaben das salzsaure Salz des 4-Sulfonamid-2′, 4′-diaminoazobenzols. Die Konstitution des Körpers ließ Fällungen mit Alkaloidfällungsmitteln und Schwermetallsalzen erwarten. Zu den Reaktionen wurde ein wässriger Auszug der außer Prontosil noch Stärke und Talkum enthaltenden Tabletten verwendet, der 0,2% Prontosil enthielt. Als beste Reaktionen erwiesen sich folgende:

[Tetranitrito-diammino-kobalti]-Kalium: Außer kleinen Drusen Garben und Büschel von Nadeln. Grenzkonzentration 1 : 10000.

α-Anthrachinon-monosulfosäure: Zuerst amorph, dann Drusen, Doppelhalbkugeln und Garben aus kleinen Stäben. Grenzkonzentration 1 : 10000.

Silbernitrat: Neben amorphen Teilchen ein Gewirr und Büschel von Nadeln und Fäden. In 1 : 500 noch einige Sphärokristalle, in 1 : 1000 nur noch amorphe Teilchen.

Quecksilber(1)-nitrat[7]: Neben amorphen Teilchen ein Gewirr ziemlich großer Nadeln. In 1 : 2500 noch Nädelchen, in 1 : 5000 nur noch amorphe Teilchen.

Kupfer(2)-azetat: Sphärokristallinische Gebilde und Drusen aus kleinen Stäben und Spießen. Grenzkonzentration (mit festem Azetat) 1 : 5000.

Tafelerklärung.

Fig. 1. Vanillin mit Barytwasser.
Fig. 2. Dasselbe mit Bleiessig.
Fig. 3. Dasselbe mit gesättigter Lösung von Natriumkarbonat.
Fig. 4. Umbelliferon mit demselben Reagens.
Fig. 5. Methylumbelliferon mit 50%iger Natronlauge.
Fig. 6. Vanillin mit ZWIKKER's Reagens.
Fig. 7. Phlorogluzin mit ZWIKKER's Reagens.

[7] Unter den amorphen, mit Silber- und Quecksilber(1)-nitrat fallenden Teilchen befinden sich natürlich die entsprechenden Chloride. Sie sind anscheinend durch den Farbstoff gefärbt.

L. Rosenthaler, Kleine mikrochemische Beiträge. XII.

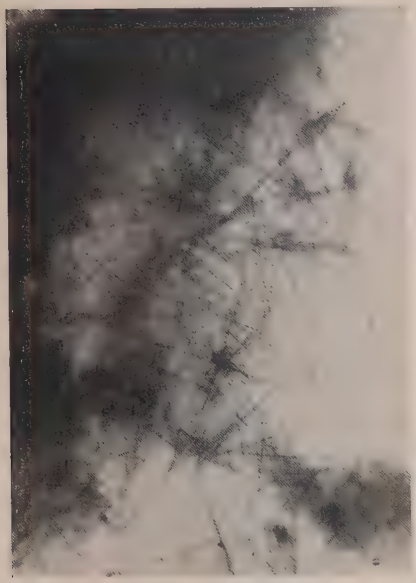


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

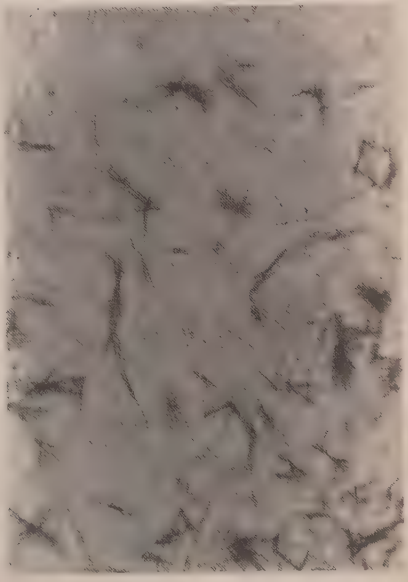


Fig. 4.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

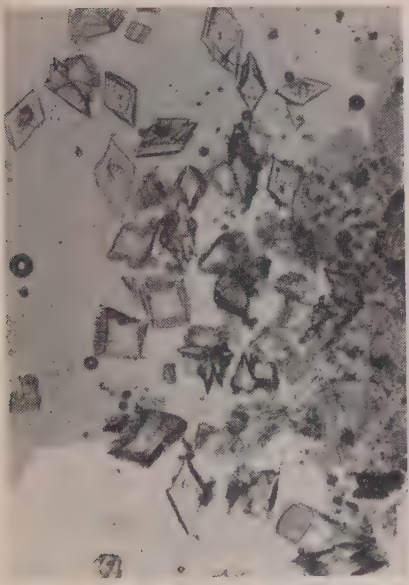


Fig. 5.

Fig. 6.

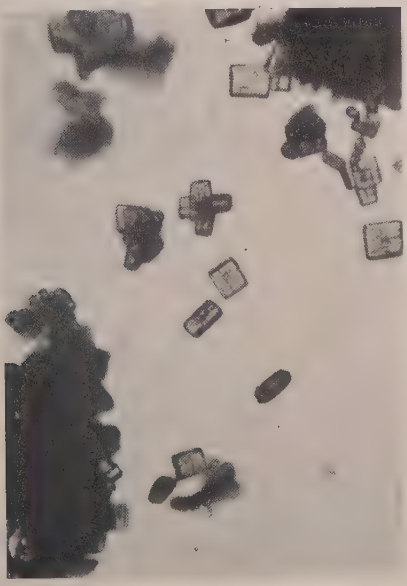


Fig. 7.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Über einen neuen Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Von

A. Friedrich.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. August 1935.)

Die quantitative Oxydation der organischen Substanz und die exakte Messung des gebildeten Kohlendioxydes und Wassers bilden die beiden Hauptbedingungen, welchen eine Apparatur zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes genügen muß. War es in Bezug auf die quantitative Oxydation der Substanz möglich, nach dem Vorbilde der Makroanalyse ein für die Mikroanalyse zweckmäßiges Verbrennungsrohr zu schaffen, so war der Bau geeigneter Absorptionsapparate mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und ließ der Weiterentwicklung noch einigen Spielraum. Es ist daher begreiflich, daß gerade auf dem Gebiete der Absorptionsapparate und Absorptionsmittel immer nach weiterer Vervollkommnung gestrebt wurde.

Der von F. Pregl[1] erstmalig geschaffene Mikroabsorptionsapparat stellt in seiner Art, als offener, nicht verschließbarer Apparat, ein an Einfachheit und Zweckmäßigkeit kaum zu übertreffendes Gerät dar. Durch die offene Bauart aber ist es zum Teil von atmosphärischen Einflüssen abhängig. Bekanntlich ist seine Verwendung an schwülen Tagen (tropisches Klima) wegen der verminderten Gewichtskonstanz nicht ratsam, wodurch seine Verwendungsmöglichkeit beschränkt ist. Die Frage nach geeigneten verschließbaren Absorptionsapparaten war daher schon von Anfang an aktuell. Damit ist auch die Forderung nach geeigneten Absorptionsmitteln eng verknüpft, auf die hier kurz näher eingegangen sei.

Die Absorptionsmittel Kalziumchlorid und Natronkalk, die F. Pregl für seine Apparate zur Verfügung standen, sind unter

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse; 3. Auflage, Berlin (1930).

den von ihm angegebenen Bedingungen für die Mikroelementaranalyse geeignet und wurden bis in die letzten Jahre fast allgemein angewendet. Trotzdem sind sie erfahrungsgemäß weit entfernt, ideale Absorptionsmittel zu sein.

Der Nachteil dieser Absorptionsmittel ist jedem Mikroanalytiker bekannt und es sei diesbezüglich nur auf die Untersuchungen von M. BOETIUS[2] hingewiesen, dessen Verdienst es ist, durch eingehende Versuche den Sachverhalt näher beleuchtet zu haben. Grundsätzlich handelt es sich dabei um folgendes: Bei Anwendung von Kalziumchlorid und Natronkalk als Absorptionsmittel tritt der Gasstrom mit einem bestimmten geringen Feuchtigkeitsgehalt in die Apparatur ein und muß mit demselben Feuchtigkeitsgehalt die Apparatur wieder verlassen. Der Trockenheitsgrad des Kalziumchlorides, die Anfeuchtung des Natronkalkes muß daher sowohl in den Absorptionsapparaten als auch in der Zuleitungsapparatur aufeinander abgestimmt sein. Ob die im Handel erhältlichen Präparate diesen Anforderungen entsprechen oder, richtige Bedingungen vorausgesetzt, wie lange diese bei fortlaufenden Analysen erhalten bleiben, kann nur durch Anstellung von Blindversuchen oder Verbrennung von Testsubstanzen ermittelt werden. Dieser Weg ist langwierig und mühevoll, kann aber im Interesse guter Analysen nicht umgangen werden.

Jedenfalls ist es bei dieser Sachlage schwer möglich, die Zweckmäßigkeit und das Leistungsvermögen eines Absorptionsapparates zu beurteilen, da man im Einzelfall nie weiß, in welchem Ausmaße der Apparat selbst und in welchem Ausmaße die Absorptionsmittel an eventuellen fehlerhaften Gewichtsveränderungen beteiligt sind.

In dieser Hinsicht haben sich aber im Laufe der Zeit die Verhältnisse sehr günstig gestaltet. Zuerst kam ein neues, sehr vorteilhaftes Präparat[3] für die Absorption von Kohlendioxyd in Gebrauch, „Askarite" genannt, dem später der von der Firma E. Merk hergestellte gleichwertige Natronasbest folgte. Die Anwendung dieser Präparate, gemischt mit Natronkalk, erhöht wohl das Aufnahmsvermögen für Kohlendioxyd, ändert aber nichts an den bisherigen Verhältnissen. Einen Fortschritt stellt dagegen die

[2] Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen-Wasserstoffes nach der Methode von FRITZ PREGL. Berlin, 1931.

[3] Siehe Fußnote 1.

Anwendung des Natronasbestes in Verbindung mit Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel für Wasser dar. Bei dieser Anordnung, die schon in vielen Mikrolaboratorien Anwendung gefunden hat und von M. BOETIUS[4] eingehend behandelt worden ist, tritt das Gas praktisch trocken in die Apparatur ein und in demselben Zustand wieder aus. Die von F. PREGL[5] geforderte Gleichwertigkeit der Absorptionsmittel in der Zuleitungsapparatur und in den Absorptionsapparaten ist hier von vorneherein gegeben und bleibt bis zur Erschöpfung der Absorptionsmittel bestehen. Nachteilig ist hier nur die schwierige Art, das Phosphorpentoxyd in geeigneter Form rasch in den Absorptionsapparat zu bringen und der Umstand, daß es sich bei der Wasseraufnahme mit einer Glasur von Metaphosphorsäure umgibt, welche die darunter liegenden Schichten abdeckt.

Nun ist in den letzten Jahren auch ein neues Präparat[6] für die Absorption von Wasser in den Handel gekommen, welches den Namen „Anhydrone" führt und in die Mikroanalyse Eingang[7] gefunden hat. Dieses Präparat, welches einen vollwertigen Ersatz für das Phosphorpentoxyd darstellt, haben wir seit ungefähr zwei Jahren (in Verbindung mit Natronasbest) in Verwendung und können diese Anordnung als das Beste von allem bezeichnen, was bisher an Absorptionsmitteln versucht wurde. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese beiden Absorptionsmittel das bisher verwendete Kalziumchlorid und den Natronkalk in der Mikro-Elementaranalyse bald vollkommen verdrängen werden.

Diese neuen Absorptionsmittel gaben nun erst die Möglichkeit, einerseits die bisherigen Absorptionsapparate auf ihre Leistungsfähigkeit genau zu prüfen, anderseits aber an eine neue Bauart der Absorptionsapparate zu denken, da bei diesen Absorptionsmitteln die quantitative Absorption auf eine engbegrenzte Schichte beschränkt bleibt, wodurch eine Verkleinerung der Absorptions-

---

[4] l. c.

[5] l. c.

[6] Dieses Präparat (Magnesiumperchlorat) wird von der Firma J. S. Baker. Chemical Co., Phillipsburg, New-Jersey, hergestellt und kann auch durch die Fa. Paul Haack in Wien IX, bezogen werden.

[7] G. KEMMERER und L. F. HALLETT: Industr. and Engin. Chem 19, 173 (1927); J. B. NIEDERL und ROSLYN T. ROTH; C 1934, II, 2559.

apparate ermöglicht wird. Diese Erwägung wurde Anlaß, neuerlich an der Vervollkommnung verschließbarer Absorptionsapparate zu arbeiten.

Verschließbare Absorptionsapparate.

Faßt man auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit den verschiedenen Modellen[8] verschließbarer Absorptionsapparate die Anforderungen zusammen, denen ein solcher Apparat entsprechen soll und stellt diesen die technische Möglichkeit ihrer Verwirklichung gegenüber, so ergibt sich folgendes:

1. Der Apparat soll eine möglichst geringe Oberfläche, sowie ein möglichst geringes Gewicht haben und überdies so gebaut sein, das er, nur auf zwei Punkten aufruhend, freihängend auf den an der Mikrowaage vorgesehenen Haken gewogen werden kann. Ferner soll er so beschaffen sein, daß er bequem durch Abwischen mit Rehleder zu reinigen ist, er darf daher keine schwer zugänglichen Fugen oder sonstige irgendwie abgedeckte Stellen aufweisen, die den direkten Zugriff mit den Fingern nicht ermöglichen.

Diese Anforderungen wären ohne weiters erfüllt, wenn man die bisherigen Absorptionsapparate in verkleinerter Form wiedergibt. Schwieriger ist dabei nur die Frage des Gewichtes, für welches die aus stärkerem Glase hergestellten Schliffe ausschlaggebend sind. Apparate mit zwei Hähnen (zwei Schliffstücke) können auch in verkleinerter Form nicht wesentlich leichter gebaut werden als die bisherigen Apparate.

2. Wird der Verschluß des Apparates durch Glashähne bewirkt, so muß das Austreten bzw. Durchsickern des Hahnfettes am äußeren Rand des Schliffes verhindert werden.

Diese Forderung ist durch die von B. Flaschenträger[9] geschaffene Sicherung einwandfrei erfüllt. Die Sicherung besteht in einer am Hahnstopfen angebrachten querlaufenden Rille, oberhalb welcher der Stopfen nicht gefettet wird. Der unterhalb der Rille liegende, gefettete Schliffteil ist sonach durch einen Hohlraum vom oberen Teil getrennt.

---

[8] Blumer, zitiert bei V. Dubsky; B. **50**, 1712 (1917); B Flaschenträger, Ztschr. angew. Chem. **39**, 720 (1926); A. Friedrich, Mikrochemie **10**, 329 (1931); G. Klemmerer und F. Hallett, Indust. and Engin. Chem. **19**, 173 (1927).

[9] l. c.

3. Die Bauart der Apparate soll es ermöglichen, daß diese geradlinig aneinandergeschaltet werden können und keiner besonderen Aufhängevorrichtung bedürfen. Ferner sollen die Hahnstopfen, welche den Verschluß des Apparates bedingen, beim An- und Abschalten desselben mechanisch nicht beansprucht werden. Schließlich soll der ganze Apparat, trotz Verwendung dünnen Glases eine gewisse Bruchfestigkeit aufweisen.

Diese letzten Anforderungen scheinen praktisch undurchführbar, da sie sich widersprechen. Hat ein stabförmiger Apparat an beiden Enden drehbare Hahnstopfen, die mechanisch nicht beansprucht werden dürfen, so müssen die Zu- und Ableitungsröhrchen, mittels welchen die Apparate verbunden werden, senkrecht zum Hahn stehen und mit der Mantelfläche starr verbunden sein (Modelle von Blumer[10] und B. Flaschenträger[11]). Nur bei dieser Konstruktion ist der Hahn ausschließlich für die Funktion des Öffnens und Schließens vorbehalten.

Sollen jedoch die Apparate geradlinig aneinander geschaltet werden, so muß der Apparat vollkommene Stabform besitzen, womit aber auch die mechanische Beanspruchung der Stopfen gegeben ist (Modelle von A. Friedrich[12]). Die Hahnstopfen bedürfen dann einer entsprechenden Sicherung, sei es durch eine Feder oder durch zäheres Hahnfett, wie sie bei diesen Modellen auch durchgeführt wurde. Obwohl diese Apparate in ihrer Form den Pregl-schen offenen Absorptionsapparaten entsprechen und die denkbar günstigste Bauart aufweisen, vermindert sich ihr Wert durch die ständige Pflege, deren sie bedürfen (Festsitzen von Stopfen) und vor allem aber auch durch die große Vorsicht, mit welcher sie behandelt werden müssen (An- und Abschalten, Abwischen). Mit solchen Apparaten wurde an unserem Institute einige Jahre gearbeitet, die Ergebnisse waren zufriedenstellend. Trotzdem können sie, infolge der vorerwähnten Umstände, nur als ein guter Behelf, nicht aber als eine endgültig zufriedenstellende Konstruktion angesehen werden. Die Forderung, daß die Verschlußstopfen mechanisch nicht beansprucht werden sollen, ist nach den bisherigen praktischen Erfahrungen unbedingt erstrebenswert.

[10] l. c.
[11] l. c.
[12] l. c.

Der neue Mikro-Absorptionsapparat.

Die vorangehend beschriebenen Bedingungen, denen der Mikro-Absorptionsapparat genügen soll, sind nur durchführbar, wenn von der bisherigen stabförmigen Bauart der Apparate abgegangen wird und eine grundsätzlich neue Konstruktion an ihre Stelle tritt. Da die neuen Absorptionsmittel eine Verkleinerung der Apparate ermöglichten, so konnte im Frühjahr 1934 mit dem Bau solcher Apparate begonnen werden. Die Versuche führten schließlich zu dem in Abb. 1, Figur c, wiedergegebenen Apparat.

Er besteht aus zwei Teilen, dem Einsatzrohr a, welches zur Aufnahme der Absorptionsmittel dient und der Hülse b, welche die Ab- und Zuleitungsröhrchen trägt. Beide Teile sind an ihrem oberen Ende mit Schliffen versehen, so daß nach Einführung des Einsatzrohres der Apparat durch das Schliffstück nach außen abgeschlossen ist. Das Einsatzrohr a trägt am Schliff die von B. Flaschenträger eingeführte Sicherheitsrille, um den Austritt von Hahnfett zu verhindern. Unterhalb dieser querlaufenden Rille (gefetteter Teil des Schliffes) hat der Schliff auf der einen Seite eine Bohrung (Gaseintritt) und auf der gegenüberliegenden Außenseite eine senkrecht verlaufende Rille (Gasaustritt). Wird der Hahn so gestellt, daß die Bohrung am Schliff an das Zuleitungsröhrchen anschließt, so nimmt der Gasstrom seinen Weg durch das Einsatzrohr (Absorptionsmittel) und den von beiden Teilen gebildeten schmalen Hohlraum zur Rille, durch welche er den Apparat wieder verläßt. Wird der Hahn um 90° gedreht, so ist der Apparat geschlossen (Fig. c).

Die in den Ansatzröhrchen befindlichen Verengungen, welche sich ungefähr einen Zentimeter vor dem Schliff befinden, haben lediglich den Zweck zu verhindern, daß man beim Auswischen der Röhrchen bis zum gefetteten Schliff vorstößt.

Dieser Apparat[13] entspricht nun den wesentlichsten, früher besprochenen Anforderungen. Der Hahnstopfen dient ausschließlich nur für den Verschluß des Apparates und wird mechanisch nicht beansprucht; trotzdem können die Apparate geradlinig aneinander geschaltet werden. Der Einhahn-Verschluß trägt ferner sehr zur

[13] Der Apparat wird von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellt, ist gesetzlich geschützt u. D. R. G. M.

Verringerung des Gewichtes bei und schließlich ist der ganze Apparat handlich, leicht abwischbar und durch seine gedrungene Bauart nicht so leicht zerbrechlich.

Wesentlich sind die Ausmaße des Apparates, welche der Mikrowaage angepaßt sein müssen. Der Außendurchmesser der Hülse ist 10 bis 12 mm, die beiden Ansatzröhrchen (vom gleichen Quer-

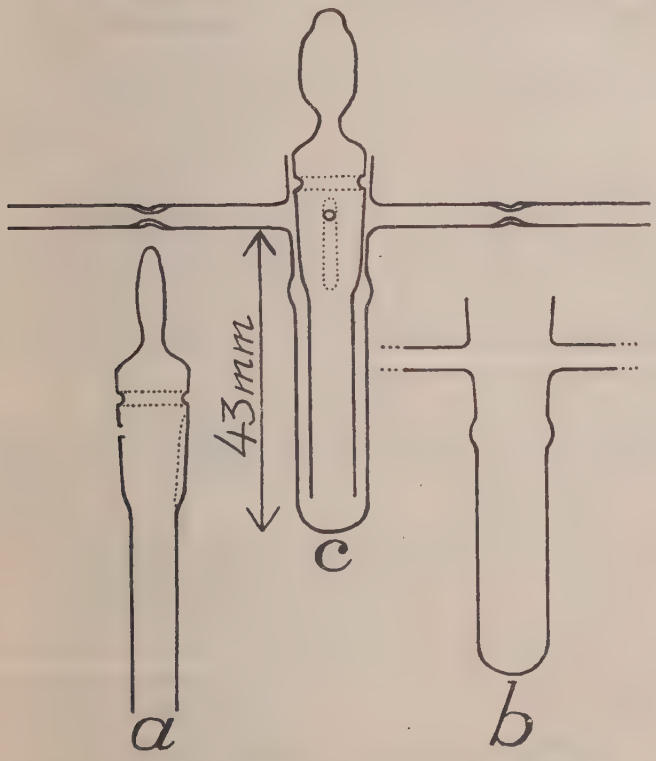


Abb. 1.

schnitt wie der Schnabel des Verbrennungsrohres) sind jedes 45 mm lang, so daß sich eine Gesamtlänge von 100 mm ergibt. Da die beiden Haken auf der Mikrowaage ungefähr 70 mm voneinander entfernt sind, kann der Apparat bequem auf diese gelegt und freihändig gewogen werden. In Zusammenhang damit darf der Abstand zwischen Ansatzrohr und Boden des Apparates nicht größer als 43 mm sein, damit der Apparat die Waagschale nicht berührt.

Reinigung der Apparate: Neue Apparate werden vor dem ersten Gebrauch mit verdünnter heißer Salzsäure vorbehandelt, damit sie beim späteren Abwischen keine Gewichtsverminderung erleiden; zu diesem Zweck stellt man sie in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure und beläßt dieses ein bis zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade.

Gebrauchte Apparate werden durch einfaches Herausziehen des Einsatzrohres geöffnet und dann die Absorptionsmittel entfernt. Anhydrone läßt sich meistens mechanisch leicht entfernen, Askarite oder Natronasbest werden mit verdünnter Salzsäure herausgelöst. Auf keinen Fall wende man hier Gewalt an. Nach Entfernung der Absorptionsmittel wird das Einsatzrohr mit destilliertem Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther nachgespült; bei der Hülse wird nur das am Schliff befindliche Fett mittels eines mit Benzol getränkten Wattebausches entfernt. Die gereinigten Teile werden nun (ohne Fett) zusammengesteckt und der Sicherheit halber weiter getrocknet, indem man einige Minuten lang einen Luftstrom durchsaugt.

Beschickung der Apparate: Die Füllung des Wasserabsorptionsapparates erfolgt nur mit Anhydrone. Man kann das Einsatzröhrchen entweder direkt in die Vorratsflasche einführen und es durch schöpfende Bewegung füllen oder das Anhydrone mittels eines kleinen, seitlich aufgebogenen Spatels in das Röhrchen bringen. In Ermangelung eines solchen Spatels kann man eine alte Schreibfeder, die man verkehrt (mit der Spitze voraus) in den Federstiel steckt, als Spatel benützen. Das Einsatzröhrchen wird bis knapp unter dem Rand mit Anhydrone vollgefüllt, dann die Schichte mit einem kleinen Wattebäuschchen abgeschlossen.

Zum Einfetten des Schliffes (unterhalb der Rille) verwenden wir ein durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Vaselin und 1 Teil Bienenwachs hergestelltes Hahnfett. Das Schliffstück soll schwach, doch an allen Stellen gleichmäßig gefettet sein. Am besten benützt man dazu die gebräuchlichen, auf Draht gewickelten Wattebäuschchen. Nach dem Einfetten wird das Einsatzrohr mit einem raschen Stoß in die Hülse gesteckt und einigemale gedreht. Der Schliff muß oberhalb der Rille matt, unterhalb derselben glasig durchsichtig aussehen.

Man beachte genau, daß nach dem Drehen des Hahnes Rille und Bohrung nicht durch zu viel Fett verlegt sind oder im gefetteten Teil querlaufende Streifen auftreten, was auf Mangel an Fett zurückzuführen ist. In beiden Fällen kann man das Einsatzrohr mit einem raschen Ruck herausreißen, dann Hahnspeise zugeben oder entfernen und schließlich mit einem Schlage wieder in die Hülse zurückstecken. In der Regel gelingt es so, den oberhalb der Rille gelegenen Teil fettfrei zu erhalten.

Das Anhydronerohr kann bis zu 80 mg Wasser aufnehmen, ehe es neu beschickt werden muß.

Kohlendioxydabsorptionsrohr: Die Beschickung des Apparates erfolgt ähnlich wie beim Anhydronerohr. Zwei Drittel des Einsatzrohres werden mit Askarite bzw. Natronasbest, das letzte Drittel wird mit Anhydrone gefüllt, welches direkt an die Natronasbestschichte anschließt. Den Abschluß, knapp unter der Mündung, bildet wieder ein kleines Wattebäuschchen. Der Natronasbest kann durch schöpfende Bewegung eingefüllt werden; das Einfüllen des Anhydrones dagegen darf nur mit dem Spatel erfolgen (Gefahr der Vermischung im Vorratsgefäß). Das Einfetten des Schliffes und Schließen des Apparates ist gleich wie beim Anhydronerohr.

Es ist selbstverständlich, daß diese Arbeiten rasch durchgeführt werden müssen und die Vorratsgefäße nicht länger als unbedingt erforderlich ist, offen bleiben.

Das Kohlendioxydabsorptionsrohr kann in Verwendung bleiben, bis der innerhalb des Schliffstückes befindliche Natronasbest weiß geworden ist; das entspricht einer Kohlendioxydmenge von 120 mg. Die Kapazität des Apparates ist zwar größer, doch empfiehlt es sich aus Sicherheitsgründen, nach Aufnahme dieser Menge den Apparat frisch zu füllen.

Es kann vorkommen, daß kleinere Natronasbeststücke in unmittelbarer Nähe der Schliffbohrung eng aneinander liegen und nach Aufnahme von Kohlendioxyd den Gasdurchgang verstopfen. In solchen Fällen zieht man das Einsatzrohr heraus, sticht mit einer heißen Nadel einen Kanal in den Natronasbest und steckt dann das Einsatzrohr wieder in die Hülse zurück.

Über die Gewichtskonstanz verschließbarer Absorptionsapparate.

Die praktische Erprobung der neuen Absorptionsapparate ergab gegenüber den früheren Apparaten keine Besserung der Gewichtskonstanz und es blieb weiterhin die Frage offen, wieso es kommt, daß man auf einer Apparatur mit einwandfreien Blindwerten doch nicht fortlaufend Analysenresultate erzielt, die der Größe der Blindwerte entsprechen. Rechnet man z. B. bei Analysen, die bis zu 0.25% den theoretischen Wert übersteigen, nach, um wieviel Kohlendioxyd und Wasser zu viel gefunden wurde, so sieht man, daß der Blindwert der Apparatur schon stark überschritten wurde. Noch unerklärlicher sind gelegentliche Fehlresultate, bei denen der Blindwert um das 4- bis 5fache vergrößert erscheint. Bei Analysen mit zu niedrigen Werten kann man noch annehmen, daß die bestens durchgeführte Verbrennung doch nicht zur vollständigen Oxydation ausreichte und noch vorsichtiger durchgeführt werden muß, bei Analysen mit zu hohen Werten aber bleibt, wenn die Apparatur in Ordnung ist, nur die Annahme einer fehlerhaften Substanzeinwaage. Diese Annahme ist aber hinfällig, wenn man berücksichtigt, daß sie nur bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nötig ist und bei allen anderen Mikroanalysen praktisch nie vorkommt.

Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Absorptionsapparate, unabhängig vom Blindwert der Apparatur, nur durch den Einfluß des sich verändernden Luftdruckes, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit geringe Gewichtsveränderungen erfahren, die sich unter Umständen in verstärktem Maße geltend machen. Von den Untersuchungen, die in dieser Richtung angestellt wurden, sei ein sehr einfacher Versuch hier wiedergegeben.

Ein Jenaer Glasrohr von 7 mm Durchmesser und 10 cm Länge wurde auf der einen Seite rund abgeschmolzen, auf der anderen Seite zu einem kurzen Stiel ausgezogen und ebenfalls abgeschmolzen. Für dieses Rohr, das sozusagen die Attrappe eines Absorptionsapparates vorstellte, wurde eine Tara angefertigt, das Rohr vorschriftsmäßig abgewischt und gewogen. Der Versuch bestand nun darin, daß dieses Rohr zwei Monate lang (vor Staub geschützt) auf dem Drahtgestell neben der Mikrowaage lag und zu

den verschiedensten Tageszeiten, so oft sich eben Zeit dazu fand, gewogen wurde. Der Apparat kam durchschnittlich mindestens zweimal täglich zur Wägung; gelegentlich wurde er nach einer Wägung abgewischt und nach 15 Minuten wieder gewogen, um uns von der Reinheit der Oberfläche zu überzeugen. Der Versuch wurde in den Wintermonaten durchgeführt, da gerade in dieser Zeit der Arbeitsraum großen Schwankungen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit unterworfen ist.

Das Versuchsergebnis war, daß nicht eine einzige Wägung des Apparates mit der vorangehenden übereinstimmte und der Apparat Gewichtsveränderungen bis zu einer Höchstdifferenz von 180 Gamma erfuhr, wobei die Nullpunktsänderung der Waage berücksichtigt wurde.

Die Oberfläche des Apparates entsprach annähernd der eines Absorptionsapparates; die Raumverdrängung war etwas mehr als doppelt so groß. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wäre daher annähernd derselbe, während die durch Druck- und Temperaturänderungen bedingte Änderung des Auftriebes sich doppelt so stark auswirken müßte wie bei einem Absorptionsapparate. Letzteres gilt aber nur dann, wenn der Absorptionsapparat unmittelbar vor der Wägung zum Ausgleich des Druckes geöffnet wird; dies ist aber, wie später gezeigt werden soll, aus anderen Gründen nicht durchführbar.

Rechnet man für einen Absorptionsapparat nur die Hälfte der hier gefundenen Höchstdifferenz des Gewichtes, das sind 90 Gamma, so ist dies noch immer 3 bis 4mal soviel als die zulässige Gewichtszunahme beim Blindversuch, das heißt sämtliche Fehlerquellen der Verbrennungsapparatur zusammen genommen.

Bei den neuen Absorptionsapparaten hat sich ferner gezeigt, daß es nicht gleichgültig ist, ob diese mit Luft oder Sauerstoff gefüllt gewogen werden, was bei den früheren Absorptionsapparaten nicht der Fall war. Der Unterschied zwischen beiden Apparaten besteht nun darin, daß bei den alten Apparaten nur soviel Sauerstoff vorhanden war, als zwischen der engen Füllung von Natronkalk und Chlorkalzium Raum blieb (kleinstes Gasvolumen), während die neuen Apparate ein relativ größeres Gasvolumen fassen. Da die Gewichtskonstanz der Apparate nur dann ge-

geben ist, wenn jedesmal beim Ablassen des Überdruckes gleichviel Sauerstoff austritt, was gleichbleibenden Druck und Temperatur voraussetzt, so müssen sich Änderungen derselben bei größeren Gasvolumen auch stärker auswirken. Obwohl das Arbeiten mit Sauerstoff allein eine Vereinfachung der Apparatur vorstellt, so sind wir aus Gründen der besseren Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate wieder zur ursprünglichen PREGL'schen Verbrennungsmethode zurückgekehrt, verbrennen im Sauerstoff und spülen anschließend die Apparatur mit 100 ccm Luft aus.

Bezüglich des Einflusses äußerlicher Verunreinigungen der Apparate auf die Gewichtskonstanz derselben ist nicht wesentlich mehr zu sagen, als schon durch F. PREGL angegeben wurde. Die Forderung nach reinlicher Behandlung der Apparate ist so selbstverständlich, daß es wohl zu den seltensten Fällen gehört, wenn diese elementaren Bedingungen für quantitatives Arbeiten nicht eingehalten werden. Auf dem Gebiete der Apparatereinigung ist eher viel übertrieben worden, da man in Unkenntnis anderer Fehlerquellen immer wieder die Reinigung der Apparate für Fehlresultate verantwortlich machte. Das intensive Abfrottieren der Apparate ist jedenfalls überflüssig und wirkt sich nur ungünstig aus.

Die Gewichtskonstanz der Apparate während der Wägung ist dagegen sehr zu berücksichtigen und es sei hier kurz über Beobachtungen berichtet, die Herr Dr. Otto WATZLAWEK an unserem Institute bei Ausführung zahlreicher Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen gemacht hat. Die Absorptionsapparate wurden nach dem Abwischen 15 Minuten auf dem Drahtgestell neben der Waage liegen gelassen, dann in die Waage gebracht und einige Minuten später gewogen. Da zeigte sich, daß die Apparate in den ersten zwei Minuten der Wägung konstantes Gewicht hatten, dann aber an Gewicht zunahmen, um nach 10 Minuten endgültig gewichtskonstant zu bleiben. Wurden die Apparate aber nach dem Abwischen nur 3 Minuten neben die Waage gestellt, dann in die Waage gebracht und in der verschlossenen Waage 10 Minuten belassen, so blieben sie von Anfang an gewichtskonstant. Die letztere Art der Vorbereitung zur Wägung wurde bei allen späteren Versuchen und Analysen beibehalten. Aus diesem Grunde mußte auf das kurze Öffnen der Apparate unmittelbar vor der Wägung verzichtet werden.

Das Kontrollrohr.

In Fortsetzung der Versuche über die Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate wurde bei allen späteren Blindversuchen und Analysen ein dritter Absorptionsapparat in Verwendung genommen, welcher zur Hälfte mit Natronasbest, zur Hälfte mit Anhydrone gefüllt war. Dieser Apparat wurde als Kontrollrohr bezeichnet und während der Verbrennungen an die beiden Absorptionsapparate angeschaltet, so daß er sämtliche Prozeduren der Absorptionsapparate wie Gasdurchgang, An- und Abschalten, Ablassen des Überdruckes, Reinigung und Wägung in gleicher Weise wie die Absorptionsapparate mitmachte.

Da die Absorption von Kohlendioxyd und Wasser schon in den Absorptionsapparaten quantitativ erfolgt, bildet die Gewichtsänderung des Kontrollrohres ein Maß für sämtliche durch Temperatur, Druck, Luftfeuchtigkeit, Reinigung und schließlich Nullpunktsänderung der Waage bedingten Gewichtsänderungen der Absorptionsapparate. Die Gewichtsänderung des Kontrollrohres wurde (wie bisher die Nullpunktslage der Waage) bei sämtlichen Bestimmungen in das Gewicht der Absorptionsapparate eingerechnet; Zunahmen werden subtrahiert, Abnahmen addiert.

Die Einführung des Kontrollrohres hat sich nicht nur zur Prüfung der Gewichtskonstanz der Apparate bzw. des Einflusses der Atmosphäre, sondern vor allem praktisch, bei der Durchführung von Blindversuchen und Analysen, ausgezeichnet bewährt. In den 8 Monaten, seit das Kontrollrohr in Verwendung steht, zeigte keine Analyse im Kohlenstoff- oder Wasserstoffwert eine größere Abweichung als 0.1%. Mit Hilfe des Kontrollrohres war es auch möglich, den ungünstigen Einfluß der in der Mikroanalyse gebräuchlichen Langbrenner zu beurteilen. Wir haben den Langbrenner an der Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur durch einen von der Firma Paul Haack gelieferten elektrischen Heizkörper ersetzt und seither eine wesentlich größere Gewichtskonstanz des Kontrollrohres beobachtet; wurden bei anderen Apparaturen Langbrenner in Verwendung genommen, waren stärkere Gewichtsänderungen wieder zu beobachten. Interessant ist, daß man oft bei fortlaufenden Analysen keine besondere Änderung im Kontrollrohr findet, indes dann plötzlich eine Gewichtsdifferenz von bis zu 80 Gamma auftritt, die sich, nach den Ergebnissen der Analyse, als richtig erweist.

Behandlung der Absorptionsapparate.

Frisch gefüllte Absorptionsapparate werden an die Kohlenstoff-Wasserstoffapparatur angeschaltet, eine halbe Stunde mit Sauerstoff und dann mit 100 ccm Luft durchströmt. Vor dem Abnehmen der Apparate wird zuerst das Ableitungsröhrchen des Kontrollrohres, bei welchem das Gas austritt, mit einer Schlauchkappe verschlossen, bis alle Apparate unter Gasometerdruck stehen, dann werden die Hähne der Reihe nach geschlossen und schließlich die Apparate abgenommen. Die Apparate kommen auf ein kleines Drahtgestell (welches die Fa. Paul Haack den Apparaten beigibt), verbleiben in der Nähe der Waage 5 Minuten und werden dann geöffnet. Beim Öffnen faßt man die Apparate nur bei den seitlichen Ansatzröhrchen an, damit sie nicht erwärmt werden, öffnet den Hahn auf 5 bis 10 Sekunden und schließt dann wieder zu. Nach dem Verschließen können die Apparate wieder mit den Fingern angegriffen werden.

Das Abwischen erfolgt nur mit Rehlederlappen, welche womöglich dünn sein sollen. Nur die beiden Ansatzröhrchen, auf welchen die Gummiverbindungsstücke waren, werden energisch abgewischt, außen mit dem Rehleder, innen mit den gebräuchlichen, auf gerauhtem Draht gewickelten Wattebäuschchen. Der übrige Apparat wird nur mit dem Rehleder gleichmäßig abgewischt, da er, reinliche Behandlung vorausgesetzt, nicht schmutzig werden kann. (Beim Auswaschen der Rehlederlappen empfiehlt es sich, schließlich eine geringe Menge Seife im Lappen zu belassen, damit er beim Trocknen nicht zu steif wird.)

Die gereinigten Apparate bleiben auf dem Drahtgestell neben der Waage ungefähr 3 Minuten stehen, werden dann in diese hineingestellt und verbleiben bei geschlossener Waage 15 Minuten, ehe sie gewogen werden. Das Auflegen erfolgt mit der Kornzange[14].

Die hier beschriebene Behandlung der Apparate ist bei allen Blindversuchen und Verbrennungen immer dieselbe. Es ist jedoch nicht nötig, die Apparate schon nach 15 Minuten zu wägen; die Wägung kann auch später erfolgen. Nur bei sehr großen Zeit-

[14] A. Friedrich, Die Praxis der quant. organischen Mikroanalyse, Leipzig-Wien 1933.

spannen, z. B. über Nacht, ist es empfehlenswert, die Apparate vor der Wägung noch einmal zu lüften.

Bezüglich der Verwendung von Natronasbest und Anhydrone als Absorptionsmittel sei darauf hingewiesen, daß Blindversuche, bei welchen das Verbrennungsrohr nicht geöffnet wurde und solche, bei welchen das Rohr geöffnet und ein leeres Substanzröhrchen eingeführt wurde, bisweilen sehr große Differenzen aufweisen; vor allem wenn die Luft schon durch die Gasbrenner stark verbraucht ist oder an sehr schwülen Sommertagen findet man im zweiten Falle zu große Gewichtszunahmen. Wir pflegen daher, soweit es möglich ist, schon vor dem Abwägen der Absorptionsapparate das Substanzröhrchen mit der Analysensubstanz in den abgekühlten Teil des Verbrennungsrohres einzuführen, dann die Apparate zu wägen, damit in der Zwischenzeit die in das Verbrennungsrohr eingetretene Zimmerluft wieder durch den reinen Gasstrom ausgespült wird. Bis die Apparate gewogen sind, was 5 bis 8 Minuten beansprucht, ist das Rohr wieder vollkommen von der eingetretenen Luft gereinigt.

Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins, Brombenzhydrazins und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons.

Von

R. Fischer und A. Kofler.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 1. August 1935.)

Der mikroskopisch-mikrochemische Nachweis von organischen Verbindungen setzt die Kenntnis der Modifikationen voraus, in denen die Substanzen bei der Kristallisation aus Lösungen oder bei der Mikrosublimation entstehen[1]. Als Beitrag zu dieser Arbeitsrichtung werden im folgenden die verschiedenen Mikroschmelzpunkte und Kristallformen der oben genannten Substanzen beschrieben.

Trinitroresorzin.

Unterwirft man Trinitroresorzin der Mikrosublimation, dann erhält man in vielen Fällen mehrere Kristallformen. Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung kann man beobachten, daß einige Kristalle früher schmelzen, wieder andere vor Erreichung der Schmelztemperatur Veränderungen erleiden und dann mit dem Rest der Kristalle schließlich bei dem in der Literatur bekannten Schmelzpunkt dieser Substanz schmelzen. Es wurde daraus auf das Vorhandensein von zwei Modifikationen geschlossen. Die beiden Kristallformen seien im folgenden beschrieben.

Man erhält 1. körnige dunkle Kristalle oder kurze, öfters miteinander verwachsene Prismen mit zahlreichen Kristallflächen, ferner auch stengelige Kristalle und lange, sich stetig verjüngende Spieße. Die regelmäßig ausgebildeten Prismen sind an beiden Enden dachförmig abgeschnitten oder zugespitzt. Aufgestellte

[1] L. und A. Kofler, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien 1936.

stengelige Kristalle zeigen zuweilen sechseckigen Querschnitt, besitzen jedoch an der Oberseite mehrere, diametrisch angeordnete Kristallflächen. Man erhält diese Kristalle, wenn man einige Körnchen der Substanz im Vakuum bei 115° und 3 bis 4 mm Abstand der Sublimation unterwirft. Auch beim Verdunsten gesättigter wässeriger Lösungen erhält man diese Form als kurzprismatische Kristalle mit dachförmigen Enden. Diese Kristalle stellen die stabile Modifikation dar und schmelzen bei 177° (siehe Tafel III, Fig. 1).

2. Kurzprismatische sechsseitige Kristalle, die entweder auf der Grundfläche oder auf einer Seitenfläche zur Ausbildung kommen. Im ersten Falle entstehen rechteckige bis quadratische Kristalle, im zweiten Falle sechs-, zwölf- oder seltener dreieckige Formen; besonders charakteristisch sind regelmäßige Sechsecke. Tafel III, Fig. 2, zeigt diese Kristalle in beiden Auflagen. Diese Kristalle gehören der instabilen Modifikation an und schmelzen bei 165,5°. Die Darstellung der Kristalle erfolgt durch Mikrosublimation unter ähnlichen Bedingungen wie bei den stabilen Kristallen (Vakuum, 3 mm Abstand, 120°). Es ist jedoch nötig, die Substanz im Sublimationsschälchen vorher mit Alkohol zu befeuchten, den Alkohol durch kurzes Aufsetzen der Vakuumglocke zu vertreiben und dann das sorgfältig gereinigte Deckglas aufzulegen. Hat man dann drei bis vier Sublimate erhalten, so muß das Befeuchten mit Alkohol wiederum erfolgen, da sonst die Zahl der instabilen Kristalle im Sublimat abnimmt und schließlich nur noch stabile Kristalle entstehen. Ein Sublimat, in dem beide Modifikationen zu etwa gleichen Teilen auftreten, zeigt Tafel III, Fig. 3. Es sind dort die instabilen Kristalle als Sechsecke und Vierecke, außerdem noch dunkle Körner mit polygonalem Umriß und am Ende zugespitzte Kristalle der stabilen Modifikation erkennbar. Beim Erhitzen der sechsseitigen Prismen beobachtet man — wie so häufig bei der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes polymorpher Substanzen —, daß manche Kristalle spontan oder wenn sie mit einem stabilen Kristall in Berührung stehen, trübe werden, was eine Umwandlung in die stabile Modifikation bedeutet. Solche Kristalle schmelzen dann erst bei 177°. Tritt keine Umwandlung ein, so schmelzen die Kristalle bei 165,5°. Häufig werden Schmelztropfen über 166° durch Berührung mit einem stabilen Kristall wieder zur Kristallisation

gebracht, wobei meist ein strahliges, vom Berührungspunkt ausgehendes Aggregat entsteht. Kühlt man Schmelztropfen aus der instabilen Form ab, dann erstarren sie häufig wieder zu Sphärokristallen der instabilen Modifikation.

Auch aus Lösungen erhält man beide Kristallformen. Aus einem Tropfen einer heiß gesättigten wässerigen Lösung fallen auf dem Objektträger neben den stabilen Kristallen, die an ihrem dunklen, körnigen Aussehen sofort erkannt werden, in ziemlich großer Anzahl die dünnen, regelmäßig sechseckigen Blättchen der instabilen Form aus, wie sie auch in den Sublimaten auftreten (siehe Tafel III, Fig. 4).

Beim Liegen an der Luft überziehen sich beide anfangs farblosen Kristallformen allmählich mit einer gelben Schicht, nach längerer Zeit bilden sich feine Nädelchen, die ungefähr bei 210 bis 220° schmelzen. Es handelt sich hier wohl um ein Zersetzungsprodukt. Zur einwandfreien kristalloptischen Untersuchung dürfen daher die Kristalle nicht älter als 24 Stunden sein.

Die kristalloptische Untersuchung ergab folgendes:

I. Stabile Modifikation. Die Kristalle sind monokline quergestellte Prismen, die vorwiegend auf der Querfläche a (100), seltener auf der Endfläche p (001) oder Längsfläche (010) zur Ausbildung kommen. Die Längsrichtung der Kristalle entspricht der kristallographischen b-Achse, Kristallverbände sind ebenfalls nach dieser Richtung gestreckt. Auf der Querfläche ist die Auslöschung gerade, im Konoskop ist der Austritt einer Bisektrix schräg zur Flächennormale zu erkennen, eine Achse erscheint am Rande des Gesichtsfeldes. Die Achsenebene liegt parallel zur Symmetrieebene, der optische Charakter ist ohne Messung des Achsenwinkels nicht zu ermitteln, da der Achsenwinkel sehr groß ist. Die Kristalle wachsen häufig in der Richtung der b-Achse in lange Spieße aus.

Die auf der Endfläche gewachsenen Kristalle sind ebenfalls nach der b-Achse gestreckt, haben rechteckigen oder achteckigen Umriß und nach allen vier Seiten abfallende Kristallflächen; die Auslöschung ist gerade, die optische Orientierung an beiden Formen ist aus der Zeichnung ersichtlich. Schräglagen von Kristallen sind häufig, selten ist die Lage senkrecht zur b-Achse, d. i. parallel der Längsfläche (010). Die Kristalle haben meist polygonalen Umriß

und schließen nach oben pyramidenartig ab (Abb. 1). Die Auslöschungsschiefe beträgt ungefähr 7°.

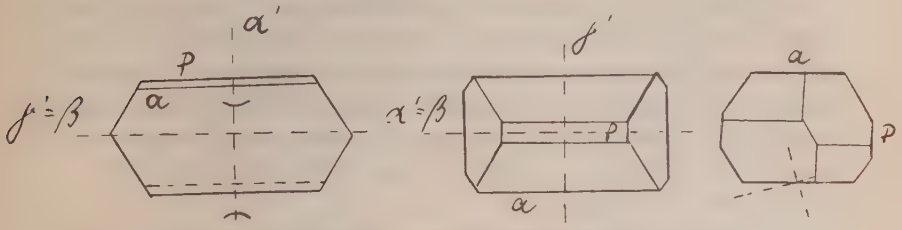


Abb. 1. Stabile Modifikation.

Die Kristalle sind in den Indexflüssigkeiten unter Zersetzung löslich; man sieht alsbald aus den Kristallen feine Nadeln herauswachsen. Auf der sechseckigen Querfläche wurde α' cca. 1.57 gefunden, β liegt bereits über 1.70.

II. Die instabile Modifikation kristallisiert im trigonalen System, sie hat daher höhere Symmetrieverhältnisse als die stabile Modifikation. Sonst ist in den meisten Fällen die stabile Modifikation von höherer Symmetrie. Die Kristalle liegen zum Teil auf einer Prismenfläche und haben dann rechteckigen Umriß oder auf der Endfläche mit sechseckigem oder zwölfeckigem Umriß. Nicht selten sind an der Oberseite drei Rhomboederflächen ausgebildet (Abb. 2). Die Kristalle sind einachsig und optisch negativ; infolge großer Dispersion sind die Interferenzfarben anormal.

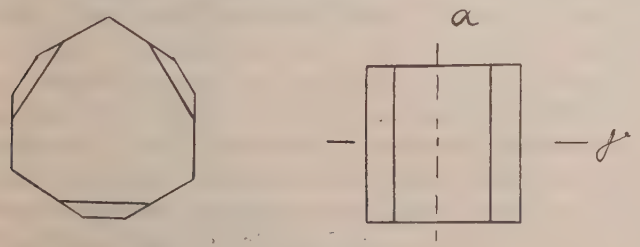


Abb. 2. Instabile Modifikation.

In den Indexflüssigkeiten sind die Kristalle glatt löslich, ohne daß vorher ein Auswachsen von Nadeln wie bei der stabilen Modifikation zu sehen wäre. $\alpha = 1.603$ für Lifafilter Nr. 200 (rot); γ liegt über 1.70.

Brombenzhydrazin.

Brombenzhydrazin liefert bei der Mikrosublimation häufig Sublimate, in denen sich zweierlei Kristallformen unterscheiden lassen, die bei der Mikroschmelzpunktbestimmung verschiedene Schmelzpunkte ergeben. Die an den Kristallen durchgeführte Untersuchung konnte das Vorhandensein von zwei Modifikationen beweisen. In den bei 115 bis 120° im Vakuum (12 mm Hg) hergestellten Mikrosublimaten findet man:

1. Rechteckige, mehr oder weniger flache Kristalle oder etwas dickere prismatische Kristalle mit abfallenden Flächen an allen vier Kanten, häufig auch nach einer Seite keilförmig verschmälert, ferner prismatische Kristalle mit beiderseits dachförmigen Enden, letztere stellen auf die Kante gestellte rechteckige Kristalle dar. Diese Kristalle erhält man bei der Vakuumsublimation aus einigen Körnchen Substanz bei etwa 115° und 3 mm Abstand. Sie sind die stabile Form und schmelzen bei 165°. Aus den Schmelztropfen erhält man beim Abkühlen schöne rechteckige Kristalle. Figur 1 der Tafel IV stellt ein Sublimat aus solchen stabilen Kristallen mit beiden Ausbildungsarten, rechteckigen Blättchen und prismatischen Kristallen dar.

2. Prismatische Kristalle mit flachen dachförmigen Enden oder ziemlich dicke, längliche, gegen die Enden zu dünner werdende und beiderseits schwalbenschwanzförmig eingekerbte Kristalle (siehe Tafel IV, Fig. 2). Diese Form erhält man durch die Mikrosublimation bei 115 bis 120°, 3 mm Abstand, wobei die Substanz im Sublimationsschälchen jedesmal mit Äther befeuchtet werden soll. Unterläßt man dies, dann nimmt die Ausbeute an solchen Kristallen zugunsten der unter 1. beschriebenen ab. Diese Kristalle schmelzen bei ca. 159° und gehören der instabilen Modifikation an. Während des Erhitzens wandeln sich die instabilen Kristalle häufig, sowohl spontan als auch nach Berührung mit stabilen Kristallen in die stabile Modifikation um. Tafel IV, Fig. 3 zeigt ein Sublimat mit einem typischen beiderseits eingekerbten instabilen Kristall und daneben stabile Formen als Rechtecke und dunkle Prismen. Aus Schmelztropfen der instabilen Form kristallisieren nach dem Abkühlen meist stabile Rechtecke aus.

Die kristalloptische Untersuchung der Kristalle ergab:

1. Die unter 1. beschriebenen rechteckigen sowie dachförmig begrenzten stabilen Stengel sind monoklin, etwas nach der b-Achse gedreht (siehe Abb. 3). Die Auslöschung beider Arten von Kristallen ist gerade, die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene, d. i. parallel der kurzen Seite der Rechtecke und der gestreckt sechseckigen Prismen. Letztere Kristalle zeigen bei kono-

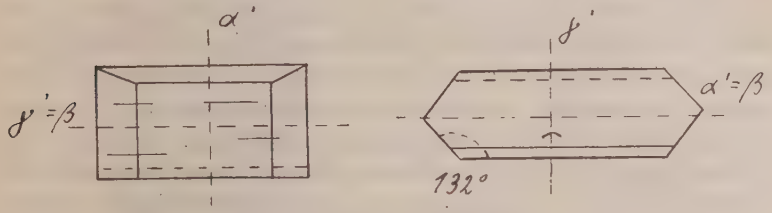


Abb. 3. Stabile Modifikation.

skopischer Beobachtung den exzentrischen Austritt einer optischen Achse. Die Doppelbrechung ist sehr groß, die Dispersion bei der Bestimmung der Brechungsindizes recht störend. Es wurde nur α' an den rechteckigen Kristallen gemessen, $\alpha' = 1.531$, β und γ liegen über 1.70 (Grenze des zur Verfügung stehenden Refraktometers).

2. Die unter 2. beschriebene instabile Modifikation stellt ebenfalls monokline, nach der b-Achse gestreckte Kristalle dar, jedoch liegt die Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene (siehe Abb. 4). Die Kristalle kommen nur in einer Lage zur Aus-

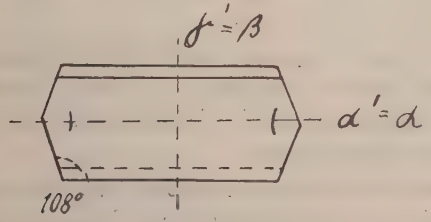


Abb. 4. Instabile Modifikation.

bildung, und zwar in Form von gestreckt sechseckigen, schwalbenschwanzartig eingekerbten Kristallen mit gerader Auslöschung. Im Konoskop ist an diesen Kristallen ein Schrägschnitt zu einer

Bisektrix zu erkennen; der Achsenwinkel ist groß und der optische Charakter ohne Winkelmessung nicht zu ermitteln. Die Längsrichtung der Kristalle ist die Richtung der kristallographischen b-Achse und der Schwingungsrichtung α. $\alpha = 1.532$, β und γ liegen über 1.70.

Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon.

In Mikrosublimaten des Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons findet man häufig zweierlei Kristallformen, die bei der Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Aus diesem Verhalten wurde auf das Vorhandensein von zwei Modifikationen geschlossen. Zwecks Feststellung ihrer Eigenschaften wurden diese beiden Kristallformen genauer untersucht. Die Herstellung der Mikrosublimate erfolgte durch Sublimation um etwa 210° und $^1/_3$ bis $^1/_2$ mm Abstand unter Atmosphärendruck oder bei etwa 170 bis 175°, 3 bis 4 mm Abstand und einem Vakuum von 12 mm Hg. Man findet:

1. Ziemlich dicke dunkle, stengelige oder prismatische, kürzere oder längere Kristalle, deren auskeilende Enden schief abgeschnitten oder sehr häufig schwalbenschwanzförmig eingekerbt bzw. gabelig geformt sind. An aufgestellten Kristallen läßt sich erkennen, daß ihr Querschnitt meist sechseckigen Umriß besitzt. Man erhält diese Kristalle sowohl bei der Sublimation bei Atmosphärendruck als auch im Vakuum. Letztere Methode liefert größere, mehr körperliche Kristalle. Siehe Fig. 4 der Tafel IV. Diese Kristalle schmelzen bei 261 bis 262° und gehören der stabilen Modifikation an.

Auch aus Lösung werden Kristalle der Substanz erhalten; sowohl aus Propylalkohol als auch aus Aceton fallen mehr oder weniger dicke Nadeln, beide mit einem Schmelzpunkt von 261—2° der stabilen Modifikation aus.

Aus absolutem Alkohol fallen stabile, gut ausgebildete dünnere Nadeln aus, die vor dem Schmelzen sublimieren. F = 261—2°. Daneben erkennt man jedoch in geringer Menge noch gelbe wetzstein- oder nadelförmige kleine Kristalle, die bis gegen 320° erhalten bleiben und sich in den Schmelztropfen nicht lösen. Es handelt sich hier vermutlich um ein Zersetzungsprodukt.

2. Verhältnismäßig dünne Kristalle mit ausgefransten Enden, häufig mehrere miteinander verwachsen, zuweilen auch fächerförmig angeordnet. Man erhält diese Kristalle neben den stabilen durch Mikrosublimation bei ebenderselben Temperatur und Abstand, wie oben angegeben. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es zweckmäßig, die Substanz im Sublimationsschälchen mit Äther oder Aceton zu befeuchten und das Deckglas vor dem Auflegen sorgfältig zu reinigen. Diese Kristalle gehören der instabilen Modifikation an und schmelzen bei 234 bis 236°. Infolge der starken Flüchtigkeit dieser Kristalle ist es erforderlich, bei der Schmelzpunktbestimmung die Temperatur rasch zu steigern, da die Kristalle sonst vorher verdampfen. Die Beständigkeit dieser Kristallform ist bei höherer Temperatur sehr gering. Bei Berührung mit einem stabilen Kristall wandelt sich die instabile Form sofort in die stabile um; auch spontane Umwandlungen finden häufig statt. Durch stabile Nadeln berührte instabile Aggregate zeigen oft eine charakteristische Längserstreckung in der Wachstumsrichtung der stabilen Nadeln, wie dies häufig bei Modifikationen beobachtet wird.

Die kristalloptische Untersuchung ergab:

1. Die stabile Modifikation kristallisiert im monoklinen System. Die Kristalle sind nach der c-Achse gestreckt und treten in gerade oder schief auslöschenden Kristallen auf. Die gerade auslöschenden Kristalle haben α' in der Längsrichtung; im Konoskop erkennt man einen Schrägschnitt zu einer Bisektrix. Die Achsenebene verläuft senkrecht zur Symmetrieebene. Bei den schief auslöschenden Kristallen ist der Auslöschungswinkel nicht konstant, was offenbar mit verschiedenem Aufliegen der Kristalle zu erklären ist. Meist liegen die Kristalle auf einer Fläche des aufrechten Prismas. Der Austritt einer optischen Achse ist häufig am Rande des Gesichtsfeldes erkennbar. Dispersion der Achsen deutlich. Der Brechungsexponent α kommt nicht zur Beobachtung, da keine Kristalle parallel 010 ausgebildet werden. Auf den gerade auslöschenden Kristallen liegt γ in der Querrichtung und β' in der Längsrichtung. β' ist zirka 1.70, γ liegt über 1.74.

2. Die instabilen Kristalle lassen an Regelmäßigkeit der Ausbildung viel zu wünschen übrig. Meist erhält man dünne sten-

gelige Kristalle mit ausgefaserten Enden und einer Auslöschung von 20°. α' liegt in der Längsrichtung, die Achsenebene liegt quer. Vermutlich sind die Kristalle ebenfalls monoklin.

Zusammenfassung.

Bei Trinitroresorzin, Brombenzhydrazin und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon wurden je zwei Modifikationen festgestellt.

Trinitroresorzin: Die stabilen Kristalle sind monoklin und schmelzen bei 177°, die instabilen sind trigonal und schmelzen bei 165.5°.

Brombenzhydrazin: Die stabilen Kristalle sind monoklin und schmelzen bei 165°, die instabilen sind ebenfalls monoklin und schmelzen bei etwa 159°.

Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon: Die stabilen Kristalle sind monoklin und schmelzen bei 261—2°, die instabilen sind vermutlich auch monoklin und schmelzen bei etwa 234—6°.

R. Fischer und **A. Kofler**, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins etc.

Die zwei Modifikationen des Trinitroresorzins.

Fig. 1. Vakuumsublimat. Stabile Modifikation. F = 177°. Vergr. 56fach.

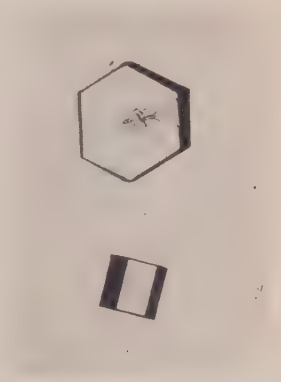


Fig. 2. Vakuumsublimat. Instabile Kristalle, ausgebildet auf Grund- und Seitenfläche. F = 166,5°. Vergr. 180fach.

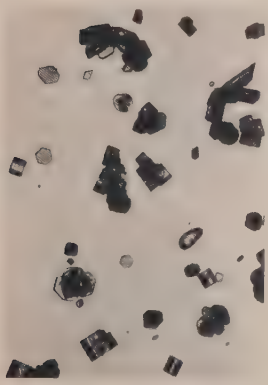


Fig. 3. Vakuumsublimat. Instabile Vierecke u. Rechtecke. Stabile dunkle Körner u. zugespitzte Kristalle. Vergr. 65fach.

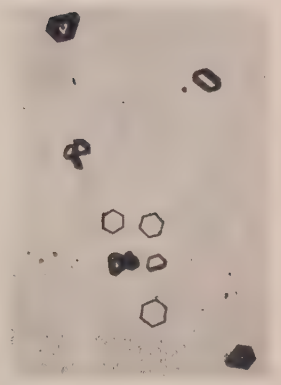


Fig. 4. Kristalle aus Lösung. Dunkle stabile und regelmäßig sechseckige instabile Kristalle. Vergr. 60fach.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

R. Fischer und **A. Kofler**, Über den Dimorphismus des Trinitroresorzins etc.

Die zwei Modifikationen des Brombenzhydrazins

Fig. 1. Vakuumsublimat, stabile Kristalle. F = 165° Vergr. 65fach.

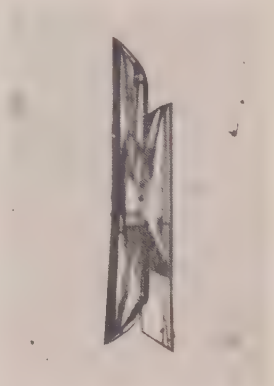


Fig. 2. Instabiler Kristall aus einem Vakuumsublimat. F = 159°. Vergr. 65fach.

Die zwei Modifikationen des Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons. Vergr. 60fach.

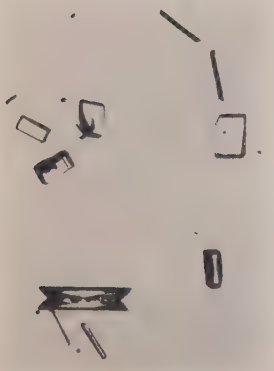


Fig. 3. Stabile Kristalle in beiden Lagen und ein instabiler. Vergr. 65fach.

Fig. 4. Vakuumsublimat. 2 verwachsene stabile Kristalle mit eingekerbten Enden. Die übrigen Kristalle sind instabile.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse.

Von

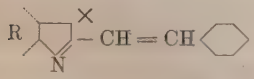
P. Krumholz und E. Krumholz.

Aus dem chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien.
Vorstand Doz. Dr. F. Feigl.

(Eingelangt am 1. September 1935.)

Es ist bekannt, daß zahlreiche heterocyklische Basen wie Pyridin, Chinolin etc. bzw. deren Salze mit Schwermetallhalogeniden komplexe Additionsverbindungen zu bilden vermögen. Diese Tatsache ist wiederholt zum Nachweis sowohl von Basen (vorwiegend von Alkaloiden) als auch von bestimmten Schwermetallen verwendet worden. Zumeist handelt es sich hiebei um Fällungsreaktionen, die, falls die Komponenten farblos sind, zu farblosen Niederschlägen führen. Es ist nun eine Erfahrungstatsache, daß für den Nachweis kleinster Stoffmengen Farbreaktionen infolge der Erreichung niederer Erfassungsgrenzen wesentlich besser geeignet sind als Niederschlagsreaktionen. Wir haben daher versucht, durch Einführung farbgebender Gruppen in das Molekül der organischen Basen bestimmte Fällungsreaktionen in Farbreaktionen überzuführen.

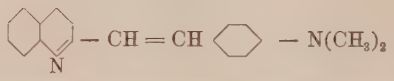
Heterocyklische Basen, welche eine zu dem tertiären Stickstoffatom α-ständige CH_3-Gruppe enthalten können mit aromatischen Aldehyden zu Styrylderivaten von der allgemeinen Formel



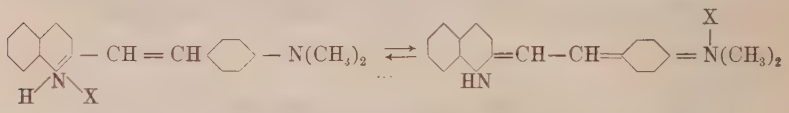
$X = -CH=CH-$, O, S, Se, $C(CH_3)_2$
$R = C_4H_4$, C_5H_6 etc.

kondensiert werden. Die entsprechenden Kondensationsprodukte

des p-Dimethylaminobenzaldehyds, z. B. das p-Dimethylaminostyrylchinolin



sind gelbe Verbindungen, welche mit einem Äquivalent Säure rot bis violett gefärbte Salze liefern. Die intensive Farbe der letzteren dürfte auf eine Tautomerie im Sinne

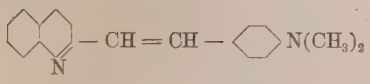
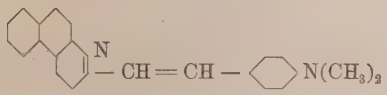
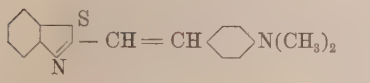
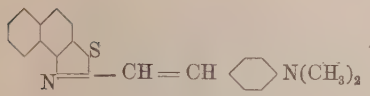
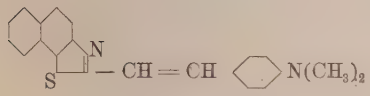


zurückzuführen sein. Durch überschüssige Säure wird das zweite Stickstoffatom versalzt, was die obige Tautomerisierung ausschließt und ein Verschwinden der roten und Rückbildung der gelben Farbe zur Folge hat. Bildet nun ein solcher Styrylfarbstoff ein schwer lösliches Doppelsalz mit einem Schwermetallhalogenid, dann wird der Farbstoff als einbasisches und demnach rotes Salz in die Komplexverbindung eingebaut, selbst wenn die Fällung aus stärker saurer und demnach gelber Lösung erfolgt. Hierdurch ist die Möglichkeit zu neuen, analytisch auswertbaren Farbreaktionen gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Prinzip zu einem äußerst empfindlichen Zinknachweis ausgewertet, da Zinksalze, vor allem das Rhodanid und Iodid zur Bildung von Doppelsalzen mit organischen Basen besonders befähigt sind. Zum Nachweis des Zinks eignen sich nun in erster Linie die schwer löslichen Doppelsalze seines Rhodanids. Es wurde nun eine Reihe von Styrylfarbstoffen hinsichtlich ihrer Eignung als Zinkreagens untersucht.

Hiezu wurde 1 ccm einer 0,2 n-salzsauren Zinklösung mit einer 0,1%ig. alkoholischen Lösung der Styrylbasen und hierauf mit 3 Tropfen einer 20%ig. Kaliumrhodanidlösung versetzt und der Ausfall der Reaktion mit einem zinkfreien Blindversuch verglichen. Die Farbe des Blindversuches ist gelb bis orange, die der Zn-haltigen Probe rötlich bis violett. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche hinsichtlich der erreichten Grenzkonzentration sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Reagens	Reagensmenge in Tropfen	Grenzkonzentration
1.		5	1:10.000
2. [1])		5	1:10.000.000
3.		5	1:50.000
4.		1	1:10.000.000
5.		1	1:10.000.000

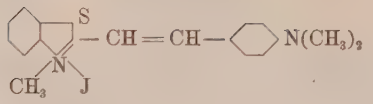
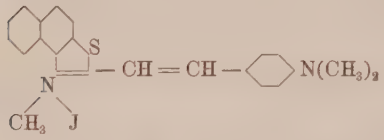
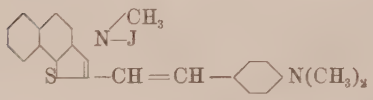
Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, steigt die Empfindlichkeit erwartungsgemäß mit steigendem Molgewicht der Base. Die höhere Empfindlichkeit des Thiazolfarbstoffes im Vergleich mit der analogen Chinolinverbindung dürfte wahrscheinlich auf die geringere Basizität der ersteren zurückzuführen sein, die eine geringere Säureempfindlichkeit des Doppelsalzes zur Folge hat.

Analog den oben erwähnten Farbstoffen verhalten sich deren quaternären Salze; die roten alkoholischen Lösungen derselben nehmen durch überschüssige Säure ebenfalls eine gelbe Färbung an. Tabelle 2 gibt die mit einigen Thiazolstyrylfarbstoffen erzielten Resultate wieder.

---

[1] Gesättigte alkoholische Lösung.

Tabelle 2.

	Reagens	Reagensmenge in Tropfen	Grenzkonzentration
6.		5	1:500.000
7.		1	1:10.000.000
8.		1	1:10.000.000

Die wesentliche Empfindlichkeitssteigerung beim Übergang des Benzthiazolfarbstoffes zu seinem Jodäthylat dürfte mit dessen geringer Säureempfindlichkeit zusammenhängen. Daß bei den Jodmethylaten der Naphtothiazole keine Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den freien Basen festgestellt werden konnte, findet wohl seine Begründung darin, daß mit der Konzentration $1:10^7$ die Sichtbarkeitsgrenze der Reaktion erreicht wurde.

Die verwendeten Farbstoffe wurden durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Chinaldin, β-Naphtochinaldin, α-Methyl-Benzthiazol, -α-Naphtothiazol und -β-Naphtothiazol bzw. deren Jodmethylaten dargestellt. Zur Herstellung von 1—5 wurden äquimolekulare Mengen der Basen und des Aldehyds unter Zusatz von 1% an wasserfreiem Zinkchlorid ca. 2 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die zerriebene Schmelze mit verdünnter alkoholischer Lauge einige Minuten erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Die Farbstoffe 6—8 wurden durch einstündiges Erhitzen des entsprechendes Jodmethylats mit der äquivalenten Menge des Aldehyds in alkoholischer Lösung unter Zusatz von einem viertel bis einem halben Mol Piperidin hergestellt. Die nach dem Erkalten abgesaugten Farbstoffe sind nach Waschen mit Alkohol und Äther genügend rein.

Zum Nachweis des Zinks hat sich das p-Dimethylaminostyryl-β-Naphtothiazol (8) wegen des gut sichtbaren Farbumschlages — orangegelb nach violett — als geeignet erwiesen. Bei der praktischen Ausführung mußte eine Reihe von Fehlermöglichkeiten berücksichtigt werden. Zunächst hängt der Ausfall der Reaktion stark von der Säurekonzentration ab. In stark saurer Lösung ($>$ 1 n-HCl) sinkt die Empfindlichkeit sehr rasch, in sehr schwach saurer Lösung ist auch der zinkfreie Blindversuch rötlich gefärbt. Es erwies sich als zweckmäßig, durch Zusatz einer bestimmten Säuremenge die Azidität auf einen bestimmten Minimalbetrag (etwa 0,5 n-HCl) festzulegen. Weiterhin sinkt die Empfindlichkeit bei Erhöhung der Temperatur. Es empfiehlt sich daher bei höherer Außentemperatur die Probe in Wasser von 18° einzustellen. Schließlich mußte der Einfluß des fast überall in kleinen Mengen vorhandenen Eisens, welches ebenfalls reagiert, ausgeschaltet werden. Dies gelang zumindest für kleine Eisenmengen durch Komplexbildung mit Oxalsäure.

Der störende Einfluß des ebenfalls oft in Spuren vorhandenen Kupfers konnte nicht ausgeschaltet werden, was einen wesentlichen Nachteil darstellt und bei der praktischen Benützung berücksichtigt werden muß.

Zur Ausführung des Zinknachweises wird 0,5 ccm der neutralen oder schwach salzsauren (tunlichst nicht über 0,5 n) Probelösung mit 3 Tropfen der oxalsäurehaltigen Salzsäure (vergl. unten) versetzt, durch Einstellen in Wasser von 18° abgekühlt und hierauf mit 2 Tropfen des Reagens und 3 Tropfen 20%ig. Kaliumrhodanidlösung versetzt. Je nach der Zinkmenge entsteht eine rosa bis violette Färbung, welche mit einem in analoger Weise ausgeführten zinkfreien Blindversuch verglichen wird.

Erfassungsgrenze	neutral	0,2 n-HCl	0,4 n-HCl
	0,05 γ	0,1 γ	0,2 γ
Grenzkonzentration	1 : 10.000.000	1 : 5.000.000	1 : 2.500.000

Ferrisalze stören in Konzentrationen, die mit Rhodanid nur eine schwache Rotfärbung geben (kleiner als 1:100.000) nicht wesentlich. Bei höherer Konzentration entsteht in der oxalsauren Lösung auf Zusatz des Rhodanids eine Gelbfärbung, welche die Violettfärbung kleiner Zinkmengen überdeckt.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen reagieren noch folgende Metallionen mit den angeführten Grenzkonzentrationen.

Silber	1:200.000
Gold	1:2,000.000
Palladium	1:5,000.000
Platin	1:20.000
Kupfer (II)	1:1,000.000
Quecksilber (II)	1:1,000.000
Zinn (IV)	1:500.000
Zinn (II)	1:200.000
Cadmium	1:10.000
Cobalt	1:50.000
Eisen (II)	1:25.000
Wismut	1:5000
Mangan	1:1000

Die Reaktion des Platinsalzes ist zweifellos auf dessen Palladiumgehalt zurückzuführen. Die Grenzkonzentration des Mangans bezieht sich auf das reinste uns zur Verfügung stehende Manganchlorid. Mangansulfate verschiedener Herkunft reagierten noch bis 1:5000. Wurde aber ein Teil des Mangans mit Natriumsulfid ausgefällt, dann zeigte das Filtrat erst in einer Konzentration von etwa 1:1000 positive Reaktion. Dies läßt vermuten, daß auch diese Reaktion von einem Zinkgehalt herrührt (1:10.000 bezogen auf Mn), der durch fraktionierte Sulfidfällung nicht entfernt werden kann. Möglicherweise rührt auch die positive Wismutreaktion von einer unbekannten Verunreinigung her. Innerhalb der Schwefelammongruppe ist eine Störung nur durch Kobalt und größere Mengen Eisen zu erwarten.

Die meisten anderen Kationen geben in einer Konzentration bis 1% keine positive Reaktion. Nickel und Chromsalze wurden wegen ihrer Eigenfarbe in 0.2%iger Lösung untersucht, Antimonsalze wegen der Hydrolyse in der gleichen Konzentration. Bleisalze reagieren in Konzentrationen, die keine Chloridfällung ergeben (kleiner als 1:1000) nicht, bei höheren wird das ausfallende Chlorid rötlich angefärbt. Analoges gilt für das in höheren Calziumkonzentrationen ($> 1:1000$) ausfallende Calziumoxalat.

In nachfolgender Tabelle sind die bei Anwesenheit von Begleitstoffen erreichbaren Empfindlichkeitsdaten und Grenzverhältnisse angeführt.

Sämtliche Metalle wurden als Chloride untersucht, mit Ausnahme des Bleis, welches als Acetat vorlag. (Sulfate und Arseniate bewirken in Konzentrationen über 1% an SO_4 eine schwache Rosafärbung, Nitrate sind wegen der Oxydationswirkung vor allem eventuell gebildeter salpetriger Säure zu vermeiden.)

Begleitstoff	in Konzentration	Erfassungsgrenze [1])	Grenzverhältnis [1])
NH_4	1:60	0,1 γ	1:80.000
		0,5 γ	1:15.000
K	1:40	0,05 γ	1:250.000
		0,3 γ	1:50.000
Mg	1:100	0,05 γ	1:100.000
		0,1 γ	1:50.000
Ca	1:1000	0,05 γ	1:10.000
		0,2 γ	1:2500
Sr	1:100	0,05 γ	1:100.000
		0,2 γ	1:25.000
Ba	1:100	0,05 γ	1:100.000
		0,2 γ	1:25.000
Al	1:100	0,1 γ	1:50.000
		1,0 γ	1:5000
Cr	1:500	0,05 γ	1:20.000
		0,2 γ	1:5000
Mn	1:2000	0,05 γ	1:5000
		0,2 γ	1:1250
Ni	1:500	0,1 γ	1:10.000
		0,4 γ	1:2500
Co	1:100.000	0,05 γ	1:100
		0,25 γ	1:20
Fe (II)	1:75.000	0,05 γ	1:130
		0,1 γ	1:65
Fe (III)	1:100.000	0,1 γ	1:50
		0,5 γ	1:10

Begleitstoff	in Konzentration	Erfassungsgrenze [1]	Grenzverhältnis [2]
Fe (III)	1:40.000	0,25 γ	1:40
		1,0 γ	1:12
Pb	1:2000	0,05 γ	1:5000
		0,2 γ	1:1250
Bi	1:10.000	0,05 γ	1:1000 [1]
Cd	1:20.000	0,05 γ	1:500
		0,2 γ	1:125
As (III)	1:100	0,05 γ	1:100.000
		0,2 γ	1:25.000
As (V)	1:200	0,05 γ	1:50.000
		0,2 γ	1:12.500
Sb (III)	1:500	0,1 γ	1:10.000 [2]
Sb (V)	1:500	0,1 γ	1:10.000 [2]
Sn (II)	1:200.000	0,05 γ	1:50

Wie aus obigen Daten hervorgeht, sind in vielen Fällen äußerst günstige Grenzverhältnisse erreichbar. Bei dem praktischen Gebrauch der vorstehend beschriebenen Reaktionen muß wegen der hohen Empfindlichkeit derselben peinlichst auf die Reinheit (Zink und Kupferfreiheit) der Reagenzien geachtet werden. Konzentrierte Salzsäure lieferte beim Eindampfen 1 ccm in einer Quarzschale nach Auflösen des Rückstandes in Wasser bereits eine deutliche Reaktion, in noch wesentlich stärkerem Ausmaß reagiert konz. Ammoniak. Der Ausfall war noch intensiver, wenn die Probe in Glasgefäßen eingedampft wurde. Innerhalb des normalen Analysenganges ist die Reaktion daher nur mit der nötigen Vorsicht zu gebrauchen! Es soll aus diesem Grunde versucht werden, den vorstehend beschriebenen Zinknachweis mit einer Abdestillation des Zinks nach vorangehender Reduktion zu verbinden und dadurch die volle Empfindlichkeit der Reaktion auszunützen.

---

[1]) Die obere Zahl gilt für neutrale, die untere für 0,4 n-HCl saure Lösungen.
[1]) 0,2 n-HCl
[2]) 0,3 n-HCl.

Studien über Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit und Molekulargewicht. (Beschwerungseffekt).

Von

P. Krumholz und H. Watzek.

Aus dem chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien.
Vorstand Doz. Dr. F. Feigl.

(Eingelangt am 2. September 1935.)

Die für mikroanalytische Zwecke so wichtige Empfindlichkeit eines qualitativen Nachweises kann in vielen Fällen durch Vergrößerung des Molgewichtes des Reagens, z. B. durch Einführung „beschwerender" Gruppen in das Molekül eines organischen Reagens erhöht werden[1]. Diese Empfindlichkeitserhöhung ist teils auf eine Erniedrigung des Ionenproduktes (meist des Löslichkeitsproduktes) der entstehenden Verbindung, teils auf eine Erhöhung der Sichtbarkeitsgrenze von entstehenden Niederschlägen zurückzuführen. Der letztgenannte Effekt ist allerdings in größerem Ausmaß nur bei Fällungsreaktionen zu beachten, während bei Farbreaktionen ein größerer Einfluß des Molgewichtes auf die absolute Farbintensität einer Verbindung und damit auf die Sichtbarkeitsgrenze nicht zu erwarten ist. Voraussetzung für ein genaueres Studium des Beschwerungseffektes ist die möglichste Ausschaltung konstitutioneller Veränderungen bei der Einführung beschwerender Gruppen in das Molekül des Reagens; die eindeutigsten Effekte sind bei der Untersuchung homologer Verbindungsreihen zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Beschwerungseffekt an der Salzbildung der Wismutiodwasserstoffsäure mit heterocyklischen Basen untersucht. Wismutsalze liefern bekanntlich mit Jodionen und organischen Basen in saurer Lösung schwer lösliche,

[1] Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 6; J. v. Tamchyna, Mikrochemie **9**, 229 (1931).

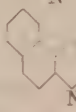
meist orangefarbige Niederschläge von der allgemeinen Formel $[BiJ_4]H$. Base; derartige Verbindungen können sowohl zum Nachweis von Wismut[2] als auch organischer Basen wie Alkaloiden Verwendung finden.

Wir haben die Abhängigkeit der Empfindlichkeit dieser Reaktion vom Molekülgewicht der Base an einer Reihe von Beispielen überprüft. Zur Untersuchung gelangten homologe Chinolin-, Thiazol- und Selenazolbasen.

Die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Auf einer Tüpfelplatte wurden 2 Tropfen der salzsauren Wismutlösung mit je einem Tropfen einer 0,1 n-alkoholischen Basenlösung und einer 1 n-Kaliumjodidlösung versetzt und der Ausfall der Reaktion mit einem gleichartig ohne Basezusatz ausgeführten Versuch verglichen. Die Reaktion wurde als positiv bezeichnet, wenn die Färbung anders bzw. intensiver war als die gelbe Farbe der Wismutiodwasserstoffsäure im Blindversuch, bzw. wenn ein farbiger Niederschlag entstand. Die Farbe der Niederschläge ist ziemlich unabhängig von der Art der verwendeten Base orange bis rotorange. Bei höherer Verdünnung ist eine Niederschlagsbildung nicht mehr wahrzunehmen, vielmehr färbt sich die Lösung homogen orange.

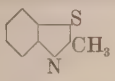
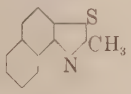
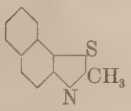
Aus Tabelle I und II ist das Ergebnis der Untersuchung an Chinolin- bzw. Thiazolbasen zu entnehmen.

Tabelle I.

Base	Formel	Molgew.	Grenzkonzentration in 0,25 n-HCl	Grenzkonzentration in 1 n-HCl
Picolin		93	1 : 3000	
Chinaldin		143	1 : 75.000	1 : 30.000
β-Naphtochinaldin		193	1 : 500.000	1 : 500.000

[2] Léger E., Ztschr. analyt. Chem. **28**, 374 (1889); F. Feigl und F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 373 (1923).

Tabelle II.

Base	Formel	Molgew.	Grenzkonzentration in 0,25 n-HCl	Grenzkonzentration in 1 n-HCl
2-Methyl-benzthiazol		149	1 : 75.000	1 : 40.000
2-Methyl α-Naphtothiazol		199	1 : 500.000	1 : 500.000
2-Methyl β-Naphtothiazol		199	1 : 500.000	1 : 500.000

Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, steigt die Empfindlichkeit der Reaktion mit zunehmendem Molgewicht der Base sehr rasch an. Diese starke Zunahme der Empfindlichkeit ist zweifellos auf eine Erniedrigung der Löslichkeitsprodukte der entstehenden Salze der Wismutiodwasserstoffsäure zurückzuführen. Bemerkenswerter ist, daß das Gesamtgewicht des Salzes zufolge des hohen Molgewichtes des Wismutiodwasserstoffions durch Beschwerung der organischen Komponente nur unbeträchtlich zunimmt. So beträgt das Molgewicht des Picolinsalzes 684, das des Chimaldinsalzes 734, ist demnach nur um 7% höher, während sich die Löslichkeit der Salze annähernd wie 1 : 25 verhalten. Offenbar ist für die Löslichkeit der von uns untersuchten Salztypen nicht nur das gesamte Molekulargewicht maßgebend, sondern in erster Linie das Molgewicht (wahrscheinlich auch die räumliche Molekülgröße) der basischen Komponente. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist im Falle der niederen Homologen abhängig von der Säurekonzentration, nicht aber bei dem Naphtochinaldin und den Naphtothiazolen. Da ein prinzipiell andersartiges Verhalten bei diesen nicht anzunehmen ist, kann wohl geschlossen werden, daß bei der Konzentration 1 : 500.000 die Sichtbarkeitsgrenze der Reaktion erreicht wird, so daß eine weitere Erniedrigung der Löslichkeit nicht mehr in den Empfindlichkeitsdaten zum Ausdruck kommt. Auch im Vergleich von

Chinolin-, Thiazol- und Selenazolverbindungen untereinander (Tab. III) tritt die Zunahme der Empfindlichkeit mit dem Molgewicht der Base deutlich zutage.

Tabelle III.

Base	Formel	Molgew.	Grenzkonzentration in 0,25 n-HCl	Grenzkonzentration in 1n-HCl
Chinaldin		143	1 : 75.000	1 : 30.000
2-Methyl-benzthiazol		149	1 : 75.000	1 : 40.000
2-Methyl-benzselenazol		196	1 : 300.000	1 : 150.000
2-Methyl-benzimidazol		132	1 : 10.000	1 : 5000

Das Methylbenzimidazol ist mit den anderen Basen nicht mehr streng vergleichbar, da es zufolge der vorhandenen NH-Gruppe in seinen Eigenschaften von den ersteren abweicht. Immerhin fügt es sich aber in die erwartete Reihenfolge ein.

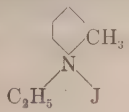
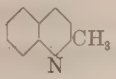
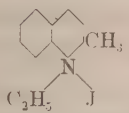
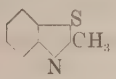
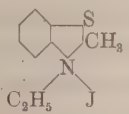
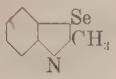
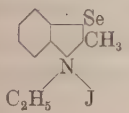
Es wurde schließlich noch der Einfluß der Quarternierung des heterozyklischen Stickstoffatoms auf die Empfindlichkeit der Wismutiodidfällung untersucht (Tab. IV).

Tabelle IV.

Base	Formel	Molgew.[1])	Grenzkonzentration in 0,25 n-HCl	Grenzkonzentration in 1n-HCl
Picolin		93	1 : 3000	

[1] Ohne Jod.

Fortsetzung von Tabelle IV.

Base	Formel	Mol-gew.	Grenzkonzentration in 0,25 n-HCl	Grenzkonzentration in 1n-HCl
Picolin Jodaethylat		122 [1])	1 : 150.000	1 : 75.000
Chinaldin		143	1 : 75.000	1 : 30.000
Chinaldin Jodaethylat		172 [1])	1 : 400.000	1 : 400.000
Methyl-Benzthiazol		149	1 : 75.000	1 : 40.000
Methyl-Benzthiazol Jodaethylat		178 [1])	1 : 400.000	1 : 400.000
Methyl-Benzselenazol		196	1 : 300.000	1 : 150.000
Methyl-Benzselenazol Jodaethylat		225 [1])	1 : 400.000	1 : 400.000

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, bewirkt die Quarternierung eine wesentliche Zunahme der Empfindlichkeit der Wismutiodidfällung. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß es sich hiebei nur um einen Beschwerungseffekt handelt. Die Quarternierung stellt ja bereits einen wesentlichen konstitutionellen Eingriff in das Basenmolekül ein, der natürlich die Löslichkeit des Salzes beeinflussen kann. Immerhin zeigt sich auch hier innerhalb der quarternären Salze eine Parallelität der Empfindlichkeit mit dem Molgewicht.

Über die Verwendung einer induzierten Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen.

Von

F. Feigl und E. Rajmann.

Aus dem II. chemischen Universitätsinstitut in Wien.

(Eingelangt am 11. September 1935.)

Unter induzierten Fällungen wird bekanntlich die Erscheinung verstanden, daß eine für sich nicht oder nur unvollständig verlaufende Fällung dadurch ausgelöst wird, daß im gleichen System eine durch das gleiche Fällungsmittel bewirkbare Abscheidung eines anderen Bodenkörpers vor sich geht. Derartige induzierte Fällungen sind bei quantitativen Bestimmungen durchwegs unerwünschte Vorgänge, da sie bei Trennungsoperationen erhebliche Fehler bedingen und bei Gegenwart bestimmter Ionen die Anwendung sonst geeigneter Fällungsreaktionen verbieten können. Anders liegen die Verhältnisse in der qualitativen Analyse; hier läßt sich, wie zuerst der eine von uns an mehreren Beispielen gezeigt hat [1], die Empfindlichkeit bestimmter Reaktionen durch die induzierte Mitfällung anderer Verbindungen so erheblich steigern, daß ein sehr erwünschter und analytisch auswertbarer Effekt erzielt wird.

Im Nachfolgenden sei gezeigt, daß sich eine induzierte Fällung einem Anreicherungsverfahren zugrundelegen läßt, das uns in den Stand setzt, Titan und Zirkon in so verdünnten Lösungen zu erkennen, in welchen sonst übliche Nachweise nicht mehr gelingen. Die induzierte Fällung, die hiebei zu einer Auswertung gelangt und die auch eine Erkennung der genannten Metalle neben sonst störenden Beistoffen ermöglicht, ist die Umsetzung von Zirkon- und Titansalzen mit Arsensäure.

[1] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig 1935.

Zirkonsalze werden in stark salpeter- oder salzsaurer Lösung [2] durch Arsensäure in Form eines flockigen Niederschlages quantitativ als Arseniat gefällt, doch ist das Ausmaß der Fällung (bei Verwendung von überschüssigem Fällungsmittel) abhängig von der Azidität und der Titankonzentration der Versuchslösung; in 100 ccm einer 2 n-salzsauren Lösung zeigt die Arseniatfällung von $Ti(NO_3)_4$ folgendes Bild:

Konzentration	Zimmertemperatur	Aufkochen u. Stehenlassen
1:1000	Fällung nach wenigen Min.	sofortige Fällung
1:2500	Fällung nach 6 Stunden	nach 10 Min. Trübung, dann Fällung
1:10.000	Fällung nach 24 Stunden	nach 6 Stunden Fällung
1:50.000	wochenlang klar	wochenlang klar

Es läßt sich demnach in reinen Titanlösungen, die etwa 1 : 50.000 verdünnt sind, durch Arseniat kein Titan mehr abscheiden. Wird jedoch zu einer derartig verdünnten oder einer noch weit mehr verdünnten Titanlösung ein Zirkonsalz zugesetzt und die Fällung von Zirkonarseniat vorgenommen, dann erfolgt zugleich auch eine Fällung von Titanarseniat und man kann nach Isolierung des Niederschlages und nach dessen Auflösung in Schwefelsäure mittels der bekannten Reaktion mit Wasserstoffperoxyd kleine Mengen von Titan an der Gelbfärbung (durch Bildung von Titanpersalz) nachweisen.

Ausführung: 10 ccm der etwa 1 n-salzsauren Probelösung werden mit einem Tropfen einer 1%igen Zirkonlösung, hierauf mit 10 Tropfen einer 20%igen Arsensäurelösung versetzt und kurz gekocht, wobei sich ein weißer Niederschlag abscheidet. Dann wird in spitz zulaufenden Zentrifugeneprouvetten (von der meist üblichen Form) umgefüllt und zentrifugiert. Sind gleichzeitig Ionen vorhanden, die entweder durch ihre Eigenfarbe (z. B. dreiwertiges Eisen) oder durch eine Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd stören (z. B. Molybdan, Vanadin etc.), so wäscht man den Niederschlag, zweckmäßig unter Zusatz einiger Tropfen Arsensäure, mit verdünnter Salzsäure 1—2mal aus. Hierauf wird dem zusammengepreßten und von der überstehenden Flüssigkeit mög-

[2] In schwefelsaurer Lösung liegen komplexe Zirkonschwefelsäuren vor, die mit Arsensäure nicht oder nur unvollständig reagieren.

lichst befreiten Niederschlag ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt und durch Einstellen der Eprouvette in ein Becherglas mit siedendem Wasser glatte Auflösung erzielt. Wenn man nach dem Abkühlen mit einem Tropfen Wasserstoffperoxyd versetzt, so zeigt eine Gelbfärbung Titan an.

Auf diese Weise läßt sich in einer reinen Titanlösung 1 γ Titan in 10 ccm Flüssigkeit noch deutlich nachweisen, was einer Verdünnung von 1 : 10,000.000 entspricht. Ohne die vorstehend angeführten Maßnahmen lassen sich im gleichen Volumen lediglich 5 γ Titan durch die Wasserstoffperoxydreaktion erkennen.

Ein besonderer Vorteil dieses Anreicherungsverfahrens liegt darin, daß es einen Titannachweis auch neben sonst störenden Verbindungen gestattet, wie einige Beispiele zeigen mögen.

In einer Ferrichloridlösung, die in Bezug auf Eisen 10%ig ist, kann man Titan nach gemeinsamer Fällung mit Zirkonarseniat noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 500.000, d. i. 20 γ Titan, erkennen, was einem Grenzverhältnis Ti : Fe 1 : 50.000 entspricht. Der gleichzeitig angestellte Versuch, Ferrisalze durch Zugabe von sirupöser Phosphorsäure zu entfärben, um dadurch die gebildete Pertitanverbindung besser sichtbar zu machen, ergab, daß damit eine merkliche Herabsetzung der Titanempfindlichkeit verbunden ist.

Neben fünfwertigem Vanadin, das mit Wasserstoffperoxyd bekanntlich gleichfalls eine Gelbfärbung (Bildung von Pervanadinsäure) liefert, läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Vavadinlösung höchstens 1% Vanadin enthalten darf, ein Teil Titan neben 2000 Teilen Vanadin nachweisen. Die Titanverdünnung bei diesem Grenzverhältnis beträgt 1 : 200.000. Stärkere als 1%ige Vanadinlösungen bilden beim Kochen mit Salzsäure einen braunen, in Wasserstoffperoxyd mit brauner Farbe löslichen Niederschlag von Pervanadinsäure.

Hat man Titan neben Wolfram oder Molybdan nachzuweisen, so ist zu berücksichtigen, daß diese Metallsäure mit Arseniat komplexe Heteropolysäuren bilden, weshalb man einen sicheren Überschuß von Arseniat zusetzen muß. Ferner ist in diesem Falle die Azidität auf das Doppelte zu erhöhen, um die Bildung von Zirkonwolframat, bzw. Zirkonmolybdat zu verhindern. Zweckmäßig setzt man Zirkon erst der heißen Probelösung zu. Leider hemmt auch bei Anwendung aller dieser Vorsichtsmaßregeln, ins-

besondere das Wolfram, den Titannachweis, wie die von uns ermittelten Werte für die erreichbaren Grenzverhältnisse und Grenzkonzentrationen zeigen:

Ti : Mo = 1 : 1250	Ti = 1 : 250.000
	Mo = 1 : 200
Ti : W = 1 : 200	Ti = 1 : 100.000
	W = 1 : 500

Neben Chromat läßt sich Titan auf diese Weise ebenfalls einwandfrei nachweisen.

Man kann umgekehrt auch Zirkon mit Hilfe von Titan nachweisen, indem man gemeinsam mit Titanarseniat kleine Mengen Zirkonarseniat ausfällt und nach Lösung in einem Gemisch von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd das Zirkon durch Tüpfeln mit Azoarsinsäure nachweist, wobei die Bildung eines roten Flekkes das Vorliegen von Zirkon anzeigt[3].

Ausführung: 10 ccm einer etwa doppelt normal salzsauren Probelösung werden mit 12 Tropfen einer sauren 4%igen Titantetrachloridlösung, dann mit 1 ccm Arsensäurelösung 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei erst zum Schluß der Niederschlag sichtbar wird. Das Zentrifugat wird in einem Tropfen einer Mischung von 10 Teilen konz. Schwefelsäure, einem Teil 30%igem Wasserstoffperoxyd und 10 Teilen Wasser heiß gelöst, mit einem Tropfen Wasser verdünnt und ein Teil davon mit Alkylazoarsinsäurepapier geprüft. Auf diese Weise kann Zirkon bis zu einer ursprünglich vorhandenen Menge von 1,25 γ in 10 ccm, d. i. eine Empfindlichkeit von 1 : 8,000.000, erkannt werden.

Mit Arsensäure gibt Zirkon eine mit freiem Auge wahrnehmbare Fällung nur bis zu einer Verdünnung von etwa 1 : 100.000.

Die vorstehend beschriebenen Nachweise stellen die Auswertung einer induzierten Fällung dar, deren Mechanismus vermutlich darin besteht, daß Zr- und Ti-Arseniat als isomorphe Verbindungen den Einbau von Zirkon- und Titanatomen in das Gitter von Ti- bzw. Zr-Arseniat ermöglichen. Trifft diese Annahme zu, dann wäre zu erwarten, daß die hier beschriebenen Erscheinungen auch bei anderen Fällungsanomalien auftreten könnten.

[3] F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie **9**, 395 (1931).

Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen.

Von

Julius Meyer und Karl Hoehne.

Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität und der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingelangt am 21. September 1935.)

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir ein Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung von Salzen der Eisenmetalle beschrieben, das sich inzwischen auch weiterhin bei unseren Untersuchungen über komplexe Salze durch Schnelligkeit, Einfachheit und Zuverlässigkeit bewährt hat. Im weiteren Verlaufe unserer Versuche haben wir unser Verfahren auch auf die Salze der Platinmetalle ausgedehnt, um gerade hier bei den kostbaren Substanzen an Material zu sparen, und wir hoffen, daß unser mikroanalytisches Verfahren sich auch in der Platinmetall-Industrie bewähren wird.

P l a t i n. Bei den Komplexsalzen des Platins erwies sich das Verglühen der Substanz in der Pregl'schen Mikromuffel[2]) als empfehlenswert. Dabei wird die Substanz zunächst langsam im Luftstrom erhitzt und schließlich nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile geglüht. Wenn Pregl dazu bemerkt, daß bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Platin-Halogen-Verbindungen kleine Verluste infolge von Verflüchtigung von Spuren der Platinhalogenide eintreten, so scheint das nach unsern Beobachtungen nur dann der Fall zu sein, wenn im Molekül nicht genügend Wasserstoff vorhanden ist, um das Halogen bei der thermischen Zersetzung als Halogenwasserstoff zu entfernen. Bei den von uns

[1] Jul. Meyer und K. Hoehne, Mikrochemie **16**, 187 (1934).

[2] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 180.

analysierten Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure mit organischen Basen wurde ein Verlust nicht beobachtet. So erhielten wir bei der Platinbestimmung des α-Phenyl-pyridin-hexachloroplateats folgende Werte:

24,931 mg ergaben 6,440 mg Pt = 25,83% Pt
17,053 mg ergaben 4,415 mg Pt = 25,89% Pt.

Der berechnete Wert für das Salz $(C_{11}H_{10}N)_2[PtCl_6] \cdot 2\,H_2O$ ist 25,83% Pt.

Beim γ-Äthyl-pyridin-hexachloroplateat ergaben:

27,867 mg Sbst. = 8,688 mg Pt = 31,18% Pt,
20,920 mg Sbst. = 6,521 mg Pt = 31,17% Pt.

Das in orange-gefärbten Blättchen vorliegende Salz stammte ebenso wie das vorhergehende noch von A. Ladenburg und enthielt nach seinen Angaben[3] 31,18% Pt, während der berechnete Gehalt für das Salz $(C_7H_{10}N)_2[PtCl_6]$ 31,27% Pt ist.

Die gefundenen Werte liegen also im Höchstfalle nur 0,1% unter den berechneten, und das Analysenverfahren gibt auch bei anderen komplexen Platinsalzen recht befriedigende Ergebnisse, wenn neben dem Halogen genügend Wasserstoff zur Verfügung steht. Enthalten die Pt-Salze jedoch Nitro-Gruppen, so läßt sich ein Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht umgehen, da beim Erhitzen in Luft meist plötzliches Verpuffen und Verstäuben eintritt (siehe auch weiter unten).

Rhodium. Bei dem Versuche, auch Rhodiumsalze auf die gleiche Weise wie die Pt-Salze in der Pregl'schen Mikromuffel zum Metall zu verglühen, stellte sich heraus, daß dies nicht möglich war. Beim Erhitzen einiger mg $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ im Luftstrom färbte die Substanz sich von rot nach tiefschwarz, indem sich teilweise Rhodiumoxyd gebildet hatte. Bei der Bestimmung des Gewichtes ergab sich tatsächlich eine Auswaage, deren Wert erheblich über dem für metallisches Rhodium berechneten lag. Die Probe wurde daher nach unserem Verfahren noch im Wasserstoffstrom geglüht, wodurch rein silberweißes Rhodiummetall entstand. Hierbei benutzten wir die früher von uns beschriebene Mikromuffel.

[3] A. **247**, 18 (1888).

Nach diesem Verfahren des Glühens im Wasserstoffstrom erhielten wir folgende Werte:

25,400 mg Sbst. ergaben 9,887 mg Rh = 38,93% Rh,
2,995 mg Sbst. ergaben 1,168 mg Rh = 39,00% Rh.

Der berechnete Wert für $RhCl_3 . 3 H_2O$ ist 39,08%.

Enthalten die Rhodiumsalze Äthylendiamin, so besteht die Gefahr, daß die Substanz beim Erhitzen sich stark aufbläht und aus dem Schiffchen herauskriecht. Man erwärmt deshalb im H_2-Strom sehr vorsichtig mit der Sparflamme des Bunsenbrenners von oben, bis die Substanz langsam verkohlt ist, ersetzt dann den Wasserstoff durch CO_2 und glüht schließlich zur Beseitigung von kohligen Bestandteilen im Sauerstoff-Strom. Darauf wird der Sauerstoff wiederum durch CO_2 verdrängt und das teilweise oxydierte Metall zum Schluß im Wasserstoff-Strom reduziert und im CO_2-Strom abgekühlt.

Zur Analyse lag ein Salz vor, dem die Zusammensetzung

$$\left[Rh \begin{pmatrix} CH_2\text{-}NH_3Cl \\ | \\ CH_2\text{-}NH_3Cl \end{pmatrix}_2 Cl_2\right] Cl \text{ zukommt.}$$

17,288 mg ergaben 3,724 mg Rh = 21,54% Rh,
13,323 mg ergaben 2,874 mg Rh = 21,57% Rh.

Der berechnete Wert für das Salz $en_2H_4[RhCl_7]$ ist 21,65% Rh. Enthielten die Rhodiumsalze NO_2- oder NO_3-Gruppen, so war es weder im Luft- noch im CO_2-Strom möglich, sie zu erhitzen, ohne daß sie unter Verpuffen verstäubten. Auch nach Bedecken der Substanz im Schiffchen mit einer Schicht Ammoniumcarbonat und Verglühen im CO_2-Strom ergaben sich Verluste bis zu 1% Rh. Beim Erhitzen von nitrathaltigen Rhodiumsalzen im Wasserstoffstrome ergaben sich recht zufriedenstellende Ergebnisse. Wir analysierten zunächst das Chloropentamin-rhodiumnitrat $[Rh(NH_3)_5Cl] . (NO_3)_2$.

39,007 mg Sbst. ergaben so 11,479 mg Rh = 29,43% Rh;
24,214 mg Sbst. ergaben so 7,159 mg Rh = 29,57% Rh;
21,875 mg Sbst. ergaben so 6,480 mg Rh = 29,62% Rh;
26,673 mg Sbst. ergaben so 7,884 mg Rh = 29,56% Rh.

Der berechnete Wert für das Chloropentammin-Salz beträgt 29,61% Rh, sodaß die Abweichungen also im Durchschnitt nur 0,06% betragen.

Makroanalytische Bestimmungen des Rh in seinen Komplexsalzen haben schon früher A. Gutbier und Mitarbeiter[4] ausgeführt. Sie reduzierten die Salze mit Hilfe von Hydrazinsulfat und verglühten das ausgefällte und abfiltrierte Rh-Metall darauf im Porzellanschiffchen zuerst im Luft-, dann im Wasserstoffstrom und ließen im CO_2-Strom abkühlen. Um nun festzustellen, ob das Rh-Metall merkliche Mengen von Wasserstoff aufnimmt, erhitzten wir zwei Proben des Chloropentammin-Salzes im Wasserstoffstrom bis zur Rotglut und ließen darin abkühlen; dann wurde gewogen, nochmals im CO_2-Strom bis zur Rotglut erhitzt und nach dem Abkühlen zurückgewogen. Die erste Probe zeigte keine Veränderung des Gewichtes, während die zweite Probe zum Schluß einen Gewichtsverlust von 0,02 mg Rh aufwies, was bei den üblichen Einwaagen von 20—30 mg Substanz einer Gewichtsverminderung von 0,05% Rh entspricht. Die Absorption von Wasserstoff spielt also bei der Rh-Bestimmung nach unserem Verfahren keine wesentliche Rolle. Falls man jedoch ganz sicher gehen will, läßt man die im H_2-Strom geglühte Substanz im CO_2-Strom erkalten.

Wurde das im H_2-Strom reduzierte rein weiße Rh-Metall nach der Wägung nochmals in Luft auf Rotglut erhitzt, so färbte es sich infolge Oxydation schwarz. Bei ungefähr 22 mg Einwaage konnte so eine Gewichtszunahme von etwa 1,8 mg bei 6,5 mg Rh festgestellt werden. Wurde dieses schwarze Pulver jetzt nochmals im H_2-Strom erhitzt, so glomm es lebhaft auf und gab wiederum den rein silberweißen Rückstand, dessen Gewicht mit dem zuerst gefundenen übereinstimmte. Demnach liefert das Glühen von Rh-Salzen im Luftstrom ein oxydhaltiges Metall, und es ist unbedingt notwendig, die Rh-Salze im Wasserstoff-Strom zu reduzieren.

Iridium. Bei der Beschreibung seines Analysenverfahrens zur Bestimmung des Iridiums in Komplexsalzen hat bereits W. Palmaer[5] darauf hingewiesen, daß es unmöglich ist, den Iridiumgehalt durch einfaches Wägen des an der Luft geglühten Rückstandes zu bestimmen, weil das fein verteilte Metall unter diesen Umständen teilweise oxydiert wird. Palmaer glüht des-

[4] A. Gutbier und M. Riess, B. **42**, 1437 (1909); A. Gutbier und L. Müller, B. **42**, 2205 (1909).

[5] Ztschr. anorg. Chem. **10**, 321 (1895); **13**, 211 (1897).

halb abwechselnd erst im CO_2-, dann im H_2-Strom zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff und Halogen, und läßt dann im CO_2-Strome erkalten. Bei unserm mikroanalytischen Verfahren erhitzten wir die Iridiumsalze in unserer Mikromuffel im Wasserstoffstrom. Nach unseren Beobachtungen wirkt sich hierbei die Aufnahme von Wasserstoff durch das Metall gewichtsmäßig nur unbedeutend aus. So erhielten wir für das braungrüne Ammoniumhexachloroirideat:

26,599 mg Sbst. ergaben 11,590 mg Jr = 43,57% Jr;
4,101 mg Sbst. ergaben 1,788 mg Jr = 43,60% Jr.

Der berechnete Wert für $(NH_4)_2[JrCl_6]$ beträgt 43,69% Jr, während die Lieferfirma 43,51% Jr angibt.

Wir analysierten ferner ein Iridiumchlorid, das nach Angaben der Lieferfirma rd. 53% Jr enthielt. Wir erhielten folgende Werte:

57,648 mg Sbst. ergaben 30,748 mg Jr = 53,34% Jr;
5,121 mg Sbst. ergaben 2,730 mg Jr = 53,32% Jr.

Das vorliegende Salz enthielt also nicht wie üblich 4 H_2O, sondern nur etwa 3,5 H_2O. An der Luft war es etwas hygroskopisch, nahm auf der Waage langsam an Gewicht zu und mußte daher im verschlossenen Wägegläschen abgewogen werden.

Auch das Iridiummetall verwandelte sich beim Glühen an der Luft in schwarzes oxydhaltiges Metall und konnte im H_2-Strom wieder in rein weißes Metall verwandelt werden.

Ruthenium. In Rutheniumsalzen läßt sich der Gehalt an diesem Metall ebenfalls nicht durch einfaches Glühen der Substanz in Luft in der PREGL'schen Mikromuffel bestimmen, denn auch hierbei erhält man das Metall in teilweise oxydiertem Zustande. So erhielten wir bei Auswaagen von 4,9 mg und 7,4 mg Ru beim Glühen an der Luft eine Gewichtszunahme von 0,49 mg, bezw. 0,86 mg, das sind rd. 10% zuviel. Der so erhaltene Metallrückstand war blauschwarz gefärbt und hatte einen rötlichen Schimmer; im H_2-Strom geglüht, nahm er rein silberweiße Farbe an. Demnach mußten also auch die Rutheniumsalze im H_2-Strom geglüht und im CO_2-Strome abgekühlt werden. Im übrigen konnte festgestellt werden, daß das Gewicht des im H_2-Strom abgekühlten Metallrückstandes gegenüber dem im CO_2-Strom abgekühlten nur einen unwesentlichen Plusfehler aufweist, sofern es nicht in sehr fein-

verteilter Form vorliegt. Bei einer Einwaage von 24 mg erhielten wir durch Wasserstoffabsorption ein Mehrgewicht bis zu 0,028 mg, was einem Plusfehler von 0,1% entspricht.

Bei der Analyse des schwarz-braunen Salzes $(NH_4)_2[RuCl_5(H_2O)]$, das nach Angabe der Herstellerfirma 30,4% Ru enthält, lieferten uns:

15,823 mg Sbst. 4,824 mg Ru = 30,49% Ru;
23,983 mg Sbst. 7,317 mg Ru = 30,51% Ru.

Der für das Salz berechnete Wert ist 30,53% Ru.

Ferner analysierten wir nach unserm Verfahren ein grünlich-schwarzes Rutheniumtrichlorid, das mit 1,5 H_2O kristallisiert und nach Angaben der Lieferfirma 42,3% Ru enthielt. An der Luft nahm es Feuchtigkeit auf und wurde daher im geschlossenen Gläschen abgewogen.

53,403 mg Sbst. ergaben 22,525 mg Ru = 42,18% Ru;
55,790 mg Sbst. ergaben 23,565 mg Ru = 42,24% Ru.

Osmium. Die Bestimmung von Osmiumsalzen durch Erhitzen im Luftstrom erwies sich als unmöglich, da ein erheblicher Teil dieses Metalles dann als Osmiumtetroxyd flüchtig geht. Ferner konnten nach unserem Verfahren nur solche Osmiumsalze analysiert werden, in denen keine anderen Metalle vorhanden waren. Wir analysierten ein dunkelgrünes Osmiumtrichlorid, welches etwa 2 H_2O enthielt und stark hygroskopisch war, weshalb es im verschlossenen Wägegläschen eingewogen werden mußte, durch Glühen der Substanz im Wasserstoffstrom [6].

41,875 mg Sbst. ergaben 23,810 mg Os = 56,86% Os;
30,271 mg Sbst. ergaben 17,188 mg Os = 56,75% Os.

Der berechnete Wert für das Salz $OsCl_3 . 2\,H_2O$ beträgt 57,27% Os, während die Lieferfirma 57,0% Os angibt.

Ferner wurde ein rotes Ammonium-osmiumchlorid analysiert:

42,803 mg Sbst. ergaben 18,498 mg Os = 43,22% Os;
38,841 mg Sbst. ergaben 16,795 mg Os = 43,24% Os.

Der berechnete Wert für das Salz $(NH_4)_2[OsCl_6]$ beträgt 43,41% Os.

[6] Vgl. auch O. Ruff und F. Bornemann, Ztschr. anorg. Chem. **65**, 434 (1910).

Palladium. Bei der Analyse von Palladiumsalzen zeigte sich, daß von diesen insbesondere das Palladiumchlorür beim Überleiten von Wasserstoff in der Mikromuffel schon bei Zimmertemperatur zersetzt wurde. Es erfolgte eine deutlich wahrnehmbare Abgabe von Chlorwasserstoff und die rötlichbraune Substanz färbte sich unter Bildung von feinverteilten Palladiummetall tiefschwarz. Zur Bestimmung des Palladiumgehaltes erwies es sich indessen auch hier zweckmäßig, die Salze im H_2-Strom zu glühen. Unbedingt erforderlich ist bei diesem Metall ein Abkühlenlassen im CO_2-Strome, da das feinverteilte Palladium sehr stark Wasserstoff absorbiert. Wir stellten Plusfehler bis zu 0,3% fest.

6,714 mg Palladiumchlorür ergaben 3,993 mg Pd = 59,47% Pd;
94,852 mg Palladiumchlorür ergaben 56,286 mg Pd = 59,34% Pd.

Nach Angaben der Lieferfirma enthielt das Salz 59,49% Pd, während sich für die Formel $PdCl_2$ 60,07% Pd berechnen.

Wir analysierten außerdem Ammonium-palladiumchlorür:

22,046 mg Sbst. ergaben 8,090 mg Pd = 36,70% Pd;
4,256 mg Sbst. ergaben 1,558 mg Pd = 36,61% Pd;
35,093 mg Sbst. ergaben 12,903 mg Pd = 36,77% Pd.

Nach Angaben der Lieferfirma enthält das Salz 36,6% Pd, während sich für das Salz $(NH_4)_2[PdCl_4]$ 37,49% Pd berechnen.

Schließlich wurde auch das Ammonium-palladiumchlorid analysiert:

24,065 mg $(NH_4)_2[PdCl_6]$ ergaben 7,224 mg Pd = 30,02% Pd;
7,156 mg $(NH_4)_2[PdCl_6]$ ergaben 2,145 mg Pd = 29,98% Pd.

Nach Angaben der Lieferfirma enthält das Salz rd. 30% Pd, während sich für $(NH_4)_2[PdCl_6]$ 30,01% Pd berechnen.

Im Anschluß an diese Platinmetalle haben wir auch einige Goldsalze nach unserem mikroanalytischen Verfahren untersucht. Pregl hatte bereits darauf aufmerksam gemacht, daß man bei der Analyse von halogenhaltigen Goldsalzen beim Arbeiten in seiner Muffel mit Verlusten infolge der Flüchtigkeit der Goldhalogenide rechnen muß. Nach unseren Beobachtungen gehen die Verluste beim Erhitzen in der Luft in der Pregl'schen Mikromuffel bis zu 0,4%. Im oberen Teile des Muffelrohres war deutlich ein feiner Goldbeschlag und eine schwache Rotfärbung des Glases zu beobachten. Selbst im Wasserstoffstrom lassen sich die Verluste

infolge der flüchtigen Goldhalogenide nicht vollständig vermeiden, jedoch sind sie bei vorsichtigem Arbeiten verschwindend gering, so daß wir unser Verfahren auch hier anwenden können. Beim Analysieren des sym. Trimethyl - pyridin - tetra - chloro - aureats $(C_8H_{11}NH)[AuCl_4]$ erhielten wir aus:

17,582 mg Sbst.: 7,506 mg Au = 42,69% Au;
15,635 mg Sbst.: 6,645 mg Au = 42,50% Au;
17,417 mg Sbst.: 7,424 mg Au = 42,62% Au.

Der berechnete Wert beträgt 42,76% Au.

Berichtigung.

Herr Prof. Dr. E. Biesalski, Vorstand des Chemischen Laboratoriums der Bergbauabteilung der Technischen Hochschule Berlin, wünscht die Feststellung, daß die Arbeit von B. Steiger: „Über die Ruthenium- und Osmiumspezifische Gruppe in organischen Schwefelverbindungen" (Mikrochemie Band XVI [1934] Seite 193) ohne seine Zustimmung vom Autor als Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bergbauabteilung der Technischen Hochschule zu Berlin bezeichnet worden ist.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.
Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.
Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.
Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.
Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.
Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.
Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.
Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Dictionnaire de la Chimie et de ses Applications. Par CLÉMENT DUVAL, RAYMONDE DUVAL, ROGER DOLIQUE. La préface est écrite par H. LUC., Paris, Hermann & Cie, Editeurs. 1935. 747 Seiten. Preis broschiert Fr. 90.—.

Das Buch stellt ein alphabetisch gehaltenes Lexikon der Chemie dar. Dem Vorwort der Verfasser geht eine geistreiche, von H. LUC, dem Generaldirektor für das Technische Unterrichtswesen im Unterrichtsministerium stammende Einbegleitung voraus. Dann folgen auf 28 Seiten Anweisungen für den Leser zur Benützung des Buches, eine Zusammenstellung der verwendeten Abkürzungen, eine Inhaltsangabe der vorkommenden Tabellen, eine Anführung der wichtigsten Konstanten der allgemeinen Chemie, eine Liste der wichtigsten unter Zahlbezeichnungen in den Verkehr kommenden Heilmittel, das griechische Alphabet mit Erklärungen der Bedeutung der in der Chemie verwendeten griechischen Buchstaben und die Nomenklaturregeln. 747 Seiten in gut lesbarem Kleindruck sind der Darstellung der in den chemischen Wissenschaften gebräuchlichen Termini unter 26.400 Schlagworten gewidmet. Das Lexikon berücksichtigt alle Anwendungsgebiete der Chemie in gleicher Weise. Der Text verrät eine gründliche Kenntnis der Buch- und Zeitschriftenliteratur und zeichnet sich durch Präzision der Fassung, hohes wissenschaftliches Niveau, weitgehendste Kürze, dabei aber durch reichen Inhalt aus. Den wissenschaftlichen Fortschritten der Chemie ist bis zu denen der jüngsten Zeit Rechnung getragen. Bei dem kolossalen Umfang, den gegenwärtig die Chemie in ihren zahlreichen Verzweigungen erreicht hat, ist eine rationelle Arbeitsweise im Laboratorium und am Schreibtisch ohne Lexikon kaum denkbar. Der Dictionnaire der Verfasser kann für diesen Zweck allerbestens empfohlen werden; er wird sowohl dem Praktiker, sei er als Chemiker, Physiker, Techniker, Mediziner, Pharmazeut oder anderweitig tätig, als auch dem Wissenschaftler ausgezeichnete Dienste leisten. R. WASICKY.

Toxikologische Mikroanalyse. Qualitative Mikrochemie der Gifte und anderer gerichtlich-chemisch wichtiger Stoffe. Von Dr. L. ROSENTHALER, Professor an der Universität Bern. 368 Seiten, mit 173 Textabbildungen. 1935, Gebrüder Bornträger, Berlin W 35. Preis: geh. RM 25.50, geb. RM 28.—.

Das Buch erörtert nach Anführung der Grundbegriffe der Mikrochemie auf 19 Seiten die allgemeinen Verfahren, die für den toxikologischen qualitativen Nachweis in Betracht kommen. 338 Seiten beschäftigen sich mit den speziellen Nachweisen. Der Stoff hält sich bei der Einteilung der organischen Substanzen an das in ROSENTHALERS „Nachweis organischer Verbindungen" verwendete Schema. Es werden nach den Anionenbildern, Anionen und Kationen folgende

Gruppen behandelt: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone, Phenole, Säuren, Lactone und Säureanhydride, Ester, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Nitrile, Derivate des Harnstoffes, Barbitursäurederivate, Amine, Säurederivate organischer Basen, heterocyklische Basen, Schwefelverbindungen, Arsenverbindungen, Pflanzenalkaloide und Analoge, Glycoside, Blut, Sperma. Ein Reagentienverzeichnis und die Sachregister bilden den Schluß. L. ROSENTHALER hat bekanntlich durch zahlreiche Arbeiten in hervorragendem Maße zur Entwicklung der Mikrochemie beigetragen. Er verfügt außerdem über eine reiche toxikologische Erfahrung. Aber außer den eigenen Erfahrungen verwertet der Verfasser gewissenhaft die einschlägige Literatur. Das Buch wird mikrochemische Methoden im Laboratorium des Toxikologen heimischer machen und behilflich sein, die toxikologische Analytik zu erleichtern und sicherer zu gestalten. R. WASICKY.

Von Amuletten, Alchemisten, Arzneien und von neuzeitlicher Heilstoffbereitung mit einer Studie über das Luitpold-Werk in München. Anläßlich des 25jährigen Bestehens des Luitpold-Werkes im Jahre 1935 herausgegeben von AUGUST KARRETH, München. Die Festschrift enthält eine skizzenhaft dargelegte Erörterung über Arzneibereitung früherer Zeiten und der Gegenwart. Sie führt ferner in einer Art Rundgang dem Leser das Luitpold-Werk vor. Zahlreiche Abbildungen von Amuletten, von Darstellungen, die auf die Arzneizubereitung und Heilkunde früherer Epochen Bezug nehmen, und Bilder aus dem Luitpold-Werk schmücken den vornehm ausgestatteten Band. R. WASICKY.

100 Jahre Gehe. Geschichte der Firma Gehe & Co., A.-G., Dresden 1835/1935. Wir erfahren den Werdegang des Welthauses, das von dem energischen und arbeitsfanatischen Kaufmann FRANZ LUDWIG GEHE als kleine Drogenfirma in Dresden begründet wurde. In das schöne Buch sind zahlreiche Abbildungen aus dem Fabriksbetriebe aufgenommen. Wir finden auch den Hinweis auf „Gehes Codex", jenes bekannte und zuverlässige Nachschlagewerk für pharmazeutische Spezialitäten. R. WASICKY.

Anorganisch chemisches Praktikum für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von W. MANCHOT. Mit 15 Abb. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff 1935. VIII S., 103 Bl. mit Abb. gr. 8°. Preis RM 4.30.

Das vorliegende Buch will in erster Linie ein Experimentierbuch für Anfänger sein und erreicht diesen Zweck dank der reichen Unterrichtserfahrung des Autors in einem sehr erfreulichen Ausmaße. Während zahlreiche Bücher dieser Art sich vorwiegend auf die analytischen Reaktionen beschränken, enthält das Buch von MANCHOT darüber hinaus eine Reihe von sonst der anorganischen Experimentalvorlesung überlassenen Versuchen aus der allgemeinen Chemie, die durch eine geschickte Verknüpfung mit analytischen Tatsachen wesentlich dazu beitragen, sowohl die theoretischen Kenntnisse als auch die experimentelle Geschicklichkeit des Anfängers zu fördern. Die Anordnung des Stoffes weicht von der sonst üblichen beträchtlich ab; sie stellt einen brauchbaren Mittelweg dar zwischen einer Einführung in die Chemie auf der Basis der chemischen Analyse und einer solchen auf der Basis der üblichen an-

organischen Systematik. Die klassische qualitative chemische Analyse ist in ihren wesentlichen Methoden ausführlich behandelt; es werden auch, wenngleich etwas spärlich, einige neuere mikrochemische Reaktionen beschrieben. Eine diesbezügliche Angabe kann nicht unwidersprochen bleiben. Es heißt (S. 42), daß die meisten organischen Reagenzien bei ihrem Gebrauch in der qualitativen Analyse „einige Vorsicht und Umsicht, wenn andere Elemente zugegen sind", erfordern. Diese Angabe könnte den Anschein erwecken, als ob die Verwendung organischer Reagenzien schwierig wäre, und daß mit diesen angestellte Reaktionen weniger spezifisch sind als rein anorganische. Tatsächlich ist aber gerade das Gegenteil der Fall. Die in der klassischen Analyse verwendeten Nachweise sind vielfach so unspezifisch, daß eine weitgehende Trennung von Begleitstoffen nötig ist bevor man zu einer Identifizierung schreiten kann. Gerade aber organische Reagenzien bieten — wie an zahlreichen Beispielen gezeigt worden ist — die Möglichkeit zu weitgehend spezifischen Nachweisen für bestimmte Bestandteile von Gemischen, ohne vorherige Trennung zu gelangen. Im übrigen sind in dem Buche die experimentellen Angaben mit sachgemäßen theoretischen Erläuterungen versehen. Das auch im Preise sehr wohlfeile Buch kann den Studierenden als Lehrbehelf bestens empfohlen werden. F. Feigl.

VARIA.

Prof. Dr. Armin Tschermak-Seysenegg, Vorstand des Physiologischen Institutes der Deutschen Universität Prag, vollendete am 21. September 1935 sein 65. Lebensjahr. Dem hochgeschätzten Gelehrten, der auch allen Nachbargebieten seines Faches, darunter der Mikrochemie, tatkräftiges Interesse und Förderung zuwendet, wurden aus diesem Anlaß zahlreiche Ehrungen zuteil. Redaktion und Verlag der MIKROCHEMIE entbieten dem allbekannten Forscher ihre herzlichsten Glückwünsche.

Dr. Hans Heger, der in der ganzen pharmazeutischen Welt wohlbekannte Herausgeber und Leiter der „Pharmazeutischen Post" in Wien, feierte am 7. September seinen 80. Geburtstag. Geboren 1855 in Troppau, verbrachte er den weitaus größten Teil seines Lebens als pharmazeutischer Fachjournalist in der österreichischen Hauptstadt. Seit mehr als 50 Jahren leitet er die oben erwähnte Zeitschrift, außerdem seit 1919 die „Pharmazeutischen Monatshefte". 1887 gründete er die „Österreichische Chemiker-Zeitung".

Prof. Dr. med. Franz Knoop, Ordinarius für physiologische Chemie an der Universität Tübingen, beging am 20. September seinen 60. Geburtstag.

Universitätsprofessor Albert v. Szent-Györgyi hat als Nachfolger Prof. SZEKYS die Leitung des I. Chemischen Instituts und den Lehrstuhl für organische Chemie in Szeged übernommen.

Ing. Robert Lieber, Professor an der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie in Wien, wurde vom Bundespräsidenten zum Direktor dieser Anstalt ernannt.

Die österreichische Kaukasusexpedition im Elbrusgebiet. Die unter der Leitung des Universitätsprofessors Dr. H. MARK stehende österreichische wissenschaftliche Kaukasusexpedition hat ihre Arbeiten im Elbrusgebiet beendet. Es wurden die beiden Gipfel und Gletscherzungen genau untersucht und zahlreiche Eisproben aus einer Höhenregion von mehr als 5000 Meter zur Prüfung auf den Gehalt an schwerem Wasser genommen. Die Forschungsarbeiten werden nunmehr im Gebiete der Bezingigletscher mit Unterstützung der russischen Akademie der Wissenschaften fortgesetzt.

In der Kurstadt Karlsbad wurde ein modernes, gut eingerichtetes Zentrallaboratorium innerhalb des allgemeinen Krankenhauses fertiggestellt. Es

besteht aus der Prosektur unter Leitung des Dozenten Dr. H. KUDLICH (Deutsche Universität Prag) und der biologischen Abteilung unter Leitung des Dozenten Dr. E. STRANSKY (Deutsche Universität Prag). Die biologische Abteilung stellt für die Tschechoslowakei ein Novum dar. Sie dient als physiologisch-chemisches Laboratorium für die Krankenhausabteilungen und daneben ist sie medizinische Forschungsanstalt mit besonderer Berücksichtigung der klinischen und experimentellen Balneologie. Es sind auch Arbeitsplätze für Gastarbeiter vorgesehen.

DIN DENOG 62 „Glas für Laboratoriumsgeräte", Prüfverfahren. In der Reihe der von der DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V.) bearbeiteten Normblätter auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens ist soeben das Normblatt DIN DENOG 62 „Glas für Laboratoriumsgeräte" erschienen, das für Gläser, aus welchen verschiedene Laboratoriumsgeräte hergestellt werden, ein Prüfverfahren zur Bestimmung der hydrolytischen Widerstandsfähigkeit festlegt. Dieses Prüfverfahren dürfte auch für mikrochemische Glasgeräte von Bedeutung sein. Die hydrolytische Widerstandsfähigkeit wird in vier Klassen eingeteilt und es sind auf dem Normblatt Hinweise gegeben, für welche Gerätegruppen die hydrolytische Widerstandsfähigkeit der einzelnen Klassen genügt. Besonders bemerkenswert ist die zu Anfang des Normblattes getroffene Feststellung, daß die hydrolytische Widerstandsfähigkeit (d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen Auslaugung durch Wasser) nur eine Glaseigenschaft kennzeichnet: für eine erschöpfende Kennzeichnung des Glases kommt es außerdem auf die Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien (Säuren, Laugen usw.), thermische und mechanische Beanspruchung an. Weitere Prüfverfahren für die Widerstandsfähigkeit von Laboratoriumsgläsern gegen Chemikalien (Säuren, Laugen usw.), thermische und mechanische Beanspruchung sind in Vorbereitung. Als mitverantwortlich für das Normblatt zeichnet neben der DECHEMA die Deutsche Glastechnische Gesellschaft E. V. Das Normblatt ist zum Preise von RM —,75 (Dechema-Mitglieder 10% Rabatt) durch die Dechema-Normengeschäftsstelle, Berlin W 35, Potsdamerstraße 103 a, oder beim Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin SW 19, Dresdnerstr. 97 zu beziehen.

50 Jahre Gasglühlicht. Am 20. September 1885 erhielt AUER von WELSBACH das erste deutsche Reichspatent (D.R.P. 39.162) auf den Gasglühstrumpf. Aus diesem Anlasse veranstaltete die Deutsche AUER-Glühlichtgesellschaft gemeinsam mit dem Märkischen Bezirksverein des Vereines deutscher Chemiker in Berlin eine Gedenkfeier. In Wien übernahm es der Bezirksverein Österreich des Vereines deutscher Chemiker, des großen österreichischen Erfinders am Jubiläumstag einer seiner bedeutendsten Erfindungen zu gedenken. Die Gedenkfeier fand Freitag, den 20. v. M. am Grabe AUERS VON WELSBACH am Hietzinger Friedhof im Beisein der Söhne AUERS VON WELSBACH, seines erfolgreichen Mitarbeiters L. HAITINGER, des Präsidenten des Vereines Österr. Chemiker, Prof. Dr. E. SPÄTH und anderer Persönlichkeiten aus Wissenschaft und Industrie statt.

Die Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

TÜPFELREAKTIONEN

Sammelreferat

von F. FEIGL (Wien)

Mit einer farbigen Tafel

(Separatabdruck aus Mikrochemie VIII [1930], 356—374)

Preis: RM 1.80

SACHREGISTER:

über

MIKROCHEMIE I-VIII (1923-1930)
PREGL-FESTSCHRIFT (1929)
EMICH-FESTSCHRIFT (1930)
Beiheft: RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN (1930)

Preis: RM 4.—